

Série A. 755

N° d'ordre : 1530

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques

PAR

M. ROGER DOURIS

PRÉPARATEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

PRÉPARATEUR AU LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE DE LA PRÉFECTURE DE POLICE

1^{re} THÈSE. — Recherches sur les aldéhydes éthyléniques gras.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 20 DÉCEMBRE 1913 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. HALLER, Président.

BLAISE }
GUILLET } Examinateurs.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

1913



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551611_0004

Série A. 755

N° d'ordre : 1530

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques

PAR

M. ROGER DOURIS

PRÉPARATEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

PRÉPARATEUR AU LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE DE LA PRÉFECTURE DE POLICE

1^{re} THÈSE. — Recherches sur les aldéhydes éthyléniques gras.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

SOUTENUES LE 20 DÉCEMBRE 1913 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN



MM. HALLER, Président.

BLAISE
GUILLET } Examineurs.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL

L. MARETHEUX, Directeur

1, RUE CASSETTE, 1

1913

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen P. APPELL, *professeur*. Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire . . . G. DARBOUX — Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires. { CH. WOLF.
J. RIBAN.

	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique math. et calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	G. BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie physique.
	GOUSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Physique — —
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ	Mathématiques générales.
	HAUG	Géologie.
<i>Professeurs</i>	HOUSSAY	Zoologie.
	LE CHATELIER	Chimie.
	G. BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale.
	CAULLERY	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie.
	BOREL	Théorie des fonctions.
	MARCHIS	Aviation.
	J. PERRIN	Chimie Physique.
	G. PRUVOT	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	MATRUCHOT	Botanique.
	ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Calcul différentiel et calcul intégral.
	C. GUICHARD	Mathématiques générales.
	MOLLIARD	Physiologie végétale.
	N.	Application de l'analyse à la géométrie.
	N.	Histologie.
	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
	LEDUC	Physique.
	MICHEL	Minéralogie.
	HEROUARD	Zoologie.
<i>Professeurs adjoints.</i> *	L. BERTRAND	Géologie.
	R. PERRIER	Zoologie. (Enseignement P. C. N.).
	COTTON	Physique.
	LESPIEAU	Chimie.
	GENTIL	Pétrographie.
	SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ	Zoologie (Evolution des êtres organisés).

Secrétaire. D. TOMBECK.

A MONSIEUR MARCEL DELÉPINE

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS

*Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueux attachement.*

A MES PARENTS

A MES AMIS

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES

SUR LES

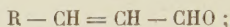
ALDÉHYDES ÉTHYLÉNIQUES GRAS

Introduction.

Les composés non saturés présentent le plus grand intérêt ; malheureusement, par suite de leur instabilité, leur étude est hérissée de difficultés continuelles. Lorsqu'il s'agit, comme c'est le cas dans ce travail, des aldéhydes éthyléniques gras, on constate que ces corps ont été peu étudiés jusqu'à présent. Leur obtention laborieuse est une des causes de l'état d'abandon relatif où s'est trouvée leur étude ; une autre cause tient aux propriétés organoleptiques qui en rendent l'emploi très pénible ; une troisième, à leur manière de se comporter dans les réactions où on les engage. En effet, si ces aldéhydes éthyléniques sont éminemment propres à réagir et, par suite, à être employés comme agents de synthèse, les rendements des opérations où on les introduit sont souvent faibles, sauf quelques rares exceptions, car la production du corps que l'on cherche s'accompagne de condensations énergiques dues précisément à leur caractère de molécules non saturées. Dans l'étude des produits de condensation de ces composés, on constate que les réactions générales qui permettent souvent la transformation facile des différents groupements, s'accompagnent de réactions secondaires qui empêchent de parvenir aux résultats espérés.

Il est souvent impossible, comme l'a montré CHARON⁽¹⁾ dans le cas de l'aldéhyde crotonique lui-même, de modifier le groupement fonctionnel en respectant le caractère non saturé, ou de modifier le caractère incomplet sans transformer en même temps la fonction.

Je rappellerai que l'on ne connaît actuellement dans la série aliphatique que trois aldéhydes éthyléniques de formule générale



ce sont les suivants :

1° l'acroléine ou aldéhyde acrylique $CH^2 = CH - CHO$;

2° l'aldéhyde crotonique $CH^3 - CH = CH - CHO$;

3° l'aldéhyde β hexylénique $C^3H^7 - CH = CH - CHO$, récemment découvert à l'état de traces dans les feuilles par CURTIUS et FRANZEN⁽²⁾.

Toutes les tentatives faites jusqu'à présent pour trouver un procédé général de préparation des homologues non substitués en α sont restées sans succès. On connaît, par contre, de nombreux aldéhydes substitués en α ; M. SOMMELET⁽³⁾, entre autres, en a donné un procédé général de préparation.

L'exposé de mes recherches comprend quatre parties :

Première partie :

I. — Préparation des matières premières, aldéhyde crotonique et dimère $C^8H^{12}O^2$.

II. — Recherche des produits de condensation de l'acroléine, homologue inférieur de l'aldéhyde crotonique.

Deuxième partie : Recherches sur l'aldéhyde crotonique.

I. — Hydrogénation.

II. — Identification.

III. — Essai de synthèse de son isomère.

Troisième partie :

I. — Etude d'alcools secondaires dérivés de divers aldéhydes éthyléniques, l'hydrogénation de ces composés conduisant à une méthode de préparation des cétones saturées isomères et des carbures saturés à même teneur en carbone.

Quatrième partie : Etude de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$, dimère de l'aldéhyde crotonique.

I. — Dérivés de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$.

1° Dérivés immédiats. Phénylhydrazone ;

(1) E. CHARON : Thèse de Doctorat ès sciences. Paris, 1898.

(2) T. CURTIUS et H. FRANZEN : *Ann. Chem.*, t. CCCXC, p. 89-121 ; 1912.

(3) M. SOMMELET : Thèse de Doctorat ès sciences. Paris, 1906.

2° Oxime. Nitrile. Amine ;

3° Acétal ;

4° Alcools secondaires et éthers acétiques correspondants ;

5° Oxycarbures éthyléniques et oxycarbures saturés ;

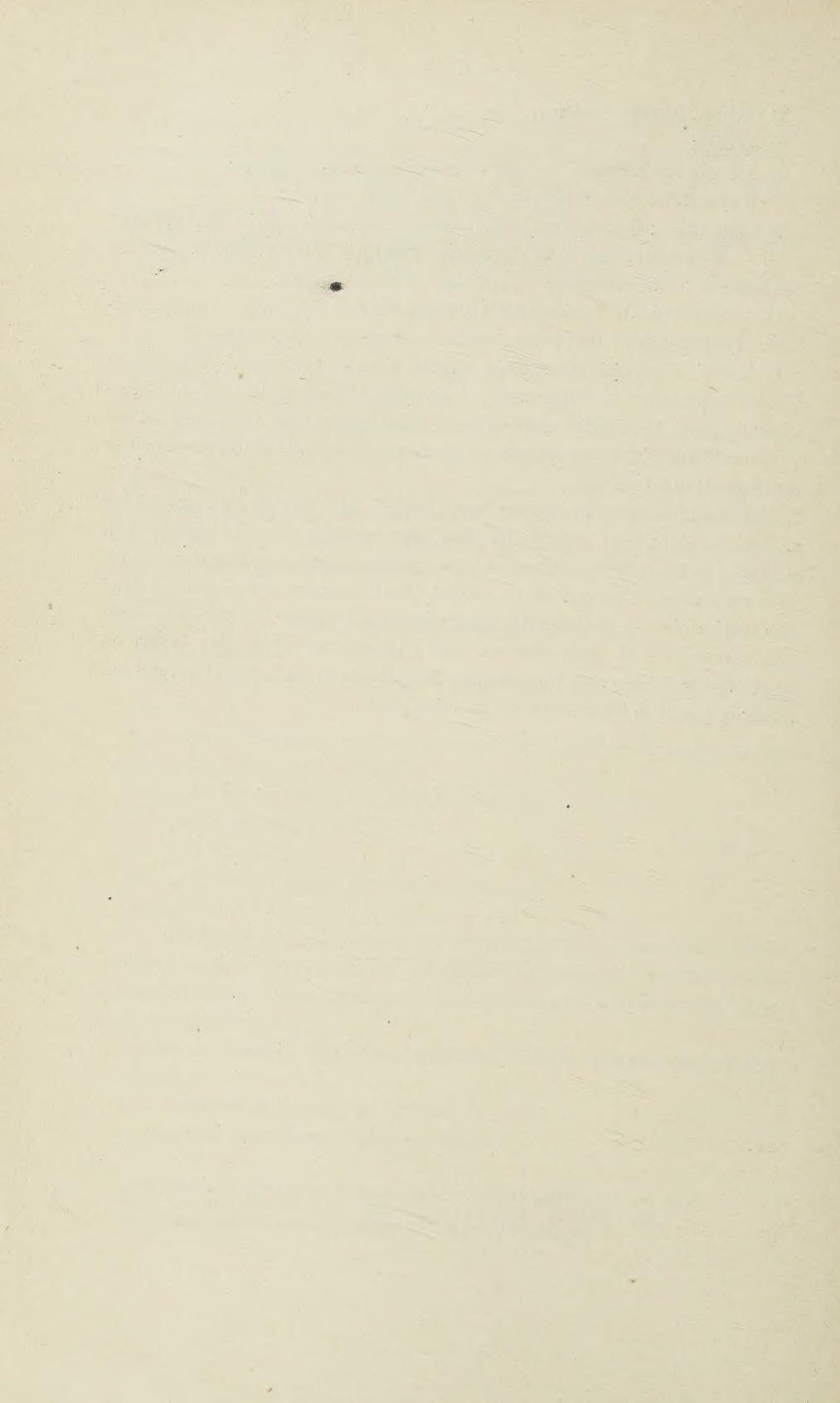
6° Appendice : Hydrogénation d'un alcool secondaire dérivé du furfurool ;

II. — Hydrogénation catalytique de l'aldéhyde $C^8H^{10}O^2$. Alcool saturé et ses dérivés : éthers acétique, benzoïque, chlorhydrique.

III. — Dérivés de l'acide $C^8H^{10}O^2$. Sels. Ethers. Chlorure. Amide. Anilide. Hydrogénation de l'acide. Acide hydrogéné ; sels ; éthers.

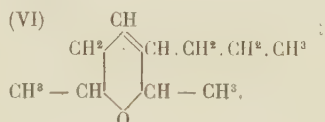
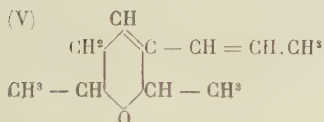
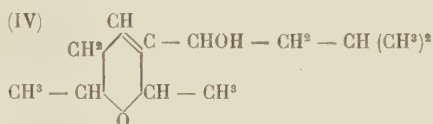
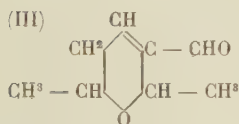
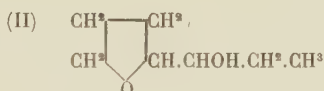
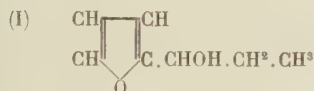
Ce travail a été exécuté sous la direction de M. DELÉPINE, professeur à l'Ecole supérieure de Pharmacie. A ce maître bienveillant qui sut m'inspirer le goût des études chimiques et dont les conseils continuels m'ont permis de poursuivre ce travail, je garde une profonde reconnaissance et une bien vive affection.

Ma reconnaissance se reporte aussi, émue, à la mémoire du professeur OGIER, mon éminent et regretté chef, que la mort vient d'arracher à la Science ; je ne saurais oublier les nombreuses marques de sympathie qu'il m'a prodiguées à propos de ce travail, dont une partie fut exécutée dans son laboratoire de Toxicologie, à la Préfecture de police. Je remercie aussi son successeur, M. KOHN-ABREST, qui a rendu ma tâche plus légère en m'octroyant à ses côtés une amicale hospitalité et en mettant largement à ma disposition les ressources du laboratoire.



NOMENCLATURE

Au cours de ce travail, il sera nécessaire de désigner divers composés hétérocycliques comme :



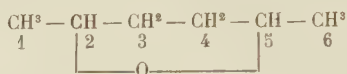
La nomenclature de ces corps n'ayant pas encore de règles bien déterminées, ni commodes, je me suis contenté souvent de désigner l'aldéhyde dimère de l'aldéhyde crotonique (III) sous cette appellation, ou encore en faisant suivre le mot aldéhyde de la formule $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^2$.

J'avais cependant un moyen à ma disposition, celui de dénommer ce produit par le nom d'aldéhyde dicrotonique; le mot dicrotonique permettait également la désignation immédiate de la plupart des dérivés : acétal, oxime, nitrile, acide, éthers. Pour les dérivés saturés, le préfixe hydro — ou dihydro — permettait enfin la désignation de tous les composés hydrogénés correspondants. Néanmoins, cette manière de faire est incorrecte et doit être rejetée. En effet, il existe un composé appelé acide dicrotonique, de formule $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^4$, double de celle de l'acide crotonique; sous le même nom, on devrait donc désigner l'acide obtenu dans l'oxy-

dation de l'aldéhyde dicrotonique $C^8H^{12}O^2$, dont la formule est $C^8H^{12}O^2$ et non $C^8H^{12}O^4$.

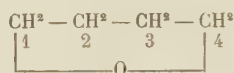
Si l'on voulait se conformer rigoureusement à la nomenclature de Genève, ce qui serait possible, on arriverait à des appellations fort embarrassantes et, en tout cas, dépourvues de compréhension immédiate, soit à l'oreille, soit à la lecture.

Par exemple, dans cette nomenclature, l'anhydride de l'hydrate de diallyle de M. Béhal ($CH^3.CHOH.CH^2.CH^2.CHOH.CH^3$), c'est-à-dire :



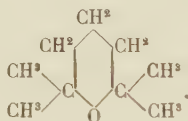
sera désigné sous le nom de oxyhexane 2.5.

Le tétrahydrofurfurane dont le squelette est identique :

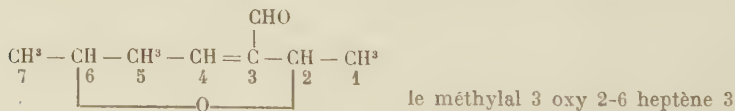


s'appellera oxybutane 1.4.

Ces noms font intervenir le squelette du carbure saturé, mais on trouve aussi dans la littérature des noms calqués sur ceux de l'oxyde d'éthylène et qui font intervenir le squelette du carbure non saturé. Ainsi BARBIER (1) a appelé oxyde de diméthylheptène, l'oxy-2-6 diméthyl 2-6-heptane :



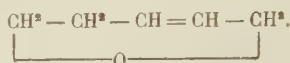
En appliquant les principes de la nomenclature de Genève, l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ (III) devient :



nomenclature, on le voit, possible. mais très pénible, surtout de ce fait que la formation de dérivés à partir de la fonction aldéhydique entraîne une modification dans le choix de la chaîne fondamentale qui doit être la plus longue.

(1) BARBIER : *C. R. Ac. Sc.*, t. CXXVI, p. 1423 ; 1898.

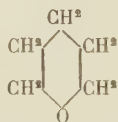
comme un dihydropyrane, il fallait déplacer les doubles liaisons et donner un nom spécial au groupement



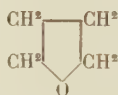
M. DELÉPINE ⁽¹⁾ avait, par suite, proposé le nom d'oxycyclopentane pour désigner l'oxyde de pentaméthylène, ce qui permettait les désinences ordinaires, ène, ine, diène, etc. et des numérotations appropriées.

La partie cyclo du préfixe employé est pour le moins inutile et peut prêter à confusion dans certains cas. On arrive à un résultat satisfaisant, quoique également pénible, puisqu'il s'agit de corps compliqués, en modifiant légèrement la proposition de M. DELÉPINE, c'est-à-dire en supprimant la partie cyclo dans le nom qui désigne le terme fondamental.

On a ainsi :



Oxypentane.

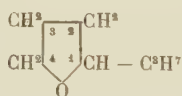


Oxybutane.

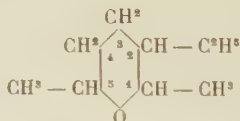


Oxyp propane.

En numérotant les atomes de carbone, on désigne aisément les dérivés mono ou polysubstitués :

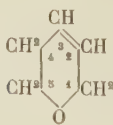


Propyl 1-oxybutane.

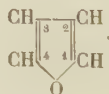


Diméthyl 1-5-éthyl-2-oxy pentane.

Les doubles liaisons n'entravent pas les désignations, ainsi le noyau de l'aldéhyde $\text{C}^2\text{H}^{12}\text{O}^2$ sera l'oxypentène 2, le furfurane sera l'oxybutadiène 1-3,



Oxypentène-2.



Oxybutadiène 1-3.

(1) M. DELÉPINE : *Ann. Ch. phys.*, (8), t. XX, p. 389-417; 1910.

L'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ (III) devient le diméthyl 4-5-méthylal-2-oxy-pentène-2.

L'alcool (IV) devient un diméthyl 4-5-(métho-4' butanolyl 1'-)2-oxy-pentène-2.

L'avantage de ces désignations est de faire ressortir un noyau fondamental commun dans toute une série de dérivés, ce qui ne se perçoit pas avec l'emploi de la nomenclature de Genève.

PREMIÈRE PARTIE

I. — Préparation des matières premières.

Les matières premières de ce travail sont constituées principalement par l'aldéhyde crotonique et son dimère $C^8H^{12}O^2$.

1° *Préparation de l'aldéhyde crotonique.* — En étudiant l'action de l'acide sulfurique sur l'aldéhyde, M. DELÉPINE a trouvé un mode de préparation de l'aldéhyde crotonique et a constaté que cet aldéhyde était accompagné d'un composé nouveau $C^8H^{12}O^2$, dimère de l'aldéhyde crotonique. Il apporta un perfectionnement très important en substituant le paralaldéhyde à l'aldéhyde. J'ai à peine modifié ses indications. Voici les détails de cette préparation importante :

J'ai pris 75 gr. de paralaldéhyde au lieu de 50, chiffre mentionné dans le procédé indiqué. On les verse en agitant sous un robinet d'eau courante, par portions de 10 à 15 gr., dans 375 cm³ d'acide sulfurique concentré commercial ordinaire, placé dans un matras de 1 litre; on attend ensuite quinze minutes, dilue le produit avec assez d'eau pour faire un volume de 3 litres et entraîne à la vapeur deux dixièmes successifs du liquide. Les premiers dixièmes, provenant de plusieurs opérations semblables, sont distillés directement à leur tour; l'aldéhyde crotonique passe dans les premières portions avec un peu d'eau qu'il surnage; on le décante et l'on reverse l'eau sous-jacente dans l'appareil distillatoire, car elle est saturée d'aldéhyde crotonique; on réitère, au besoin, cette opération; la distillation est poursuivie tant qu'il passe des gouttelettes huileuses. Les distillats finals, ainsi que les seconds dixièmes dont on ne s'est pas servi, sont épuisés à l'éther qui s'empare surtout de produits de condensation plus avancés.

En redistillant les portions huileuses et les extraits étherés récoltés au cours des opérations précédentes, après les avoir desséchés sur du chlorure de calcium, on sépare les différents produits; mais comme le chlorure

de calcium ne déshydrate que très difficilement à fond, il y a intérêt à opérer de la façon suivante :

On effectue un premier fractionnement à la pression atmosphérique sur le produit brut entre les limites suivantes : au-dessous de 80°, entre 80-97°, 97-110° et 110-120°. Ce qui reste est conservé pour être distillé sous pression réduite.

La rectification de ces portions, qui contiennent encore de l'eau, offre des phénomènes complexes suivant les proportions relatives d'eau et d'aldéhyde. Si l'eau est en excès, au point de former une couche inférieure, l'aldéhyde distille en grande quantité dans les premières portions, avec plus d'eau qu'il ne peut s'en dissoudre, et il se forme d'abord deux couches; puis il distille de l'eau de moins en moins chargée d'aldéhyde crotonique qui, à un moment donné, ne se sépare plus en deux couches.

Si l'aldéhyde crotonique contient moins d'eau qu'il n'en peut dissoudre, les premières portions distillées contiennent presque toute l'eau et se séparent en deux couches; puis il distille un mélange de moins en moins aqueux qui ne se sépare plus en deux couches, et dont la température s'élève graduellement jusqu'au point d'ébullition du produit anhydre. On observe ordinairement vers 84-85° un stationnement du thermomètre; le liquide qui distille à cette température est encore un des mélanges qui se séparent en deux couches dans le récipient: sa composition est voisine de $C^4H^6O + H^2O$, ce qui donnerait à penser qu'il s'agit d'un hydrate $CH^3 - CH = CH - CH \begin{matrix} < OH \\ < OH \end{matrix}$ plus stable que les autres mélanges; la négativité du groupement $CH = CH$ rend cette hypothèse plausible.

Ce départ de l'eau dans les premières portions fait que les portions suivantes fournissent, dans la suite, de l'aldéhyde bien moins hydraté. L'existence d'une très petite quantité d'eau fort difficile à éliminer, constatée par M. CHARON, s'explique aussi par l'existence d'un hydrate dissociable.

Voici donc ce qui se passe dans les rectifications des portions susmentionnées :

La fraction de tête passant au-dessous de 80° contient de l'aldéhyde ordinaire provenant d'une dépolymérisation du paraldéhyde employé; par une rectification convenable avec une colonne, on sépare cet aldéhyde de l'aldéhyde crotonique; comme ce dernier contient de l'eau, il bout au-dessous de 100°; on le rectifie ultérieurement avec des portions correspondantes du fractionnement des portions supérieures

La fraction 80-97° est recueillie dans une ampoule à décantation, car elle est accompagnée d'environ 1/15 de son volume d'eau que l'on sépare de temps en temps. L'aldéhyde crotonique ainsi décanté abandonne encore, par une nouvelle distillation, plus de 1/20 de son volume d'eau. C'est seulement alors que l'on dessèche sur du chlorure de calcium avant de continuer le fractionnement.

La fraction 97-110° est desséchée avant d'être distillée; elle donne beaucoup d'aldéhyde crotonique entre 100-105°, puis des fractions supérieures qui seront jointes à d'autres portions semblables. La fraction 110-120° est rectifiée soigneusement; elle donne un peu d'aldéhyde crotonique et des portions supérieures que l'on récolte jusqu'à 120°. Les portions passant au-dessus de 120° de diverses origines sont réunies et fractionnées dans le vide.

J'ai toujours obtenu en aldéhyde crotonique un rendement oscillant entre 39 et 40 % du paraldéhyde employé. Ce rendement est même légèrement supérieur à 40 % si l'on tient compte de l'aldéhyde ordinaire récupéré dans les têtes, puisqu'il est possible de le condenser en paraldéhyde et de traiter celui-ci à nouveau.

Il était intéressant d'examiner si le rendement varierait avec la concentration de l'acide et le mode opératoire suivi.

L'acide sulfurique qui m'a servi d'une manière courante titrait 90,77 % d'acide SO^4H^2 et contenait par suite environ 1/2 molécule d'eau.

J'ai également opéré avec de l'acide sulfurique ramené exactement à la composition SO^4H^2 par addition d'acide sulfurique fumant à 50 % d'anhydride. Dans ce cas, le mélange du paraldéhyde avec cinq fois son volume d'acide sulfurique s'effectue sans échauffement considérable, contrairement à ce qu'on en pourrait attendre. La coloration du mélange s'accentue moins que dans le cas de l'acide sulfurique $\text{SO}^4\text{H}^2 + 1/2\text{H}^2\text{O}$, elle aboutit finalement au rouge brun sans atteindre la teinte rouge noirâtre.

De plus, malgré l'échauffement plus considérable au moment de la dilution, on constate qu'il y a peu de résines formées à froid, et même après l'entraînement par la vapeur; cela doit tenir à la formation de produits sulfonés solubles. Le rendement est légèrement supérieur à celui obtenu avec l'acide sulfurique ordinaire et les ballons moins encrassés.

Si, au contraire, on additionne d'eau l'acide sulfurique de façon à l'amener au titre correspondant à $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$, on constate que l'addition de paraldéhyde s'effectue sans échauffement sensible au début. L'échauffement commence beaucoup plus tard et est plus accentué. La

dilution par l'eau amène la formation abondante de résines qui diminuent le rendement presque de moitié (la diminution est de 46 %).

Toutes ces opérations nécessitent le chauffage de grandes quantités de matières, puisque pour 75 cm³ de paralaldéhyde on doit porter à l'ébullition 3 litres d'eau et en entraîner le cinquième.

On économise un peu de chaleur et de temps en entraînant le mélange aussitôt après sa dilution, de façon à profiter de l'échauffement produit par l'addition d'eau à une grande quantité d'acide sulfurique. Cet échauffement est loin d'être négligeable. Dans les différents essais, un thermomètre plongé immédiatement après le mélange indiquait des températures comprises entre 29° et 48° selon l'acide sulfurique employé et selon la quantité d'eau utilisée pour la dilution.

Température 29° . . .	75 cm ³ paralaldéhyde +	375 cm ³ SO ⁴ H ² .H ² O	+ 2.300 cm ³ eau
— 33° . . .	—	—	SO ⁴ H ² 1/2 H ² O + 3.000 —
— 36° . . .	—	—	— + 2.500 —
— 42° . . .	—	—	SO ⁴ H ² + 3.000 —
— 47°,5 . . .	—	—	— + 2.300 —

La réduction du volume d'eau ajoutée, de 3 litres à 2.500 cm³, ne modifie pas le rendement d'une manière sensible et permet de réaliser un entraînement plus rapide.

Peut-on modifier le mode opératoire dans des conditions permettant le traitement en bloc d'une grande quantité de paralaldéhyde? Une opération faite avec 1 kg. 150 de paralaldéhyde ajouté peu à peu en agitant dans 5 lit. 500 d'acide sulfurique et en versant le mélange obtenu sur de la glace a donné un rendement de 35 %. On voit donc que cette préparation est susceptible de réalisation industrielle.

Le trimère de l'éthanal existe sous deux formes stéréoisomériques : le paralaldéhyde et le métaldéhyde solide à la température ordinaire. Ce dernier se conduit à l'égard de l'acide sulfurique comme son isomère; il fournit l'aldéhyde crotonique sensiblement avec le même rendement que le paralaldéhyde.

2° *Préparation du dimère.* — La production d'aldéhyde crotonique par l'acide sulfurique est accompagnée de celle de son dimère C⁴H⁸O², corps également aldéhydique.

M. DELÉPINE (1) s'est occupé de ce produit parce qu'il correspond à la formule de l'aldol de l'aldéhyde crotonique vainement cherché par WURTZ (1), et que, de plus, il donne facilement des dérivés bien cristal-

(1) M. DELÉPINE : *Ann. de Chim. et de Phys.* (8^e sér.), t. XVI, p. 136; 1909.

lisés, stables, ce que ne donnent pas les nombreux produits de condensation de l'aldéhyde, signalés jusqu'à ce jour.

Parmi les produits voisins de l'aldéhyde $C^8H^{12}O$, on peut signaler le paral-dol ($C^8H^8O^2$), et le dialdane $C^8H^{14}O^3$ que WURTZ (2) a obtenus dans l'aldolisation de l'aldéhyde par l'acide chlorhydrique et qu'il a retrouvés dans les condensations de l'aldol et de l'aldéhyde crotonique.

M. RAPER (3) a obtenu un composé $C^8H^{11}O^3$ en condensant l'aldol par le carbonate de potassium.

MM. ZEISEL et BELA V. BITTÓ (4) ont trouvé des composés en C^6 et un corps $C^{10}H^{12}O$ dans les queues de distillation d'une quantité considérable d'aldéhyde crotonique préparé par condensation au moyen de l'acétate de potassium (procédé LIEBEN).

Enfin, M. SMEDLEY (5), en étudiant l'influence des agents de condensation alcalins sur l'aldéhyde crotonique et notamment du carbonate de potassium, a obtenu un produit non distillable ne donnant pas de dérivés cristallisés, mais qui, par l'oxyde d'argent, fournit un hydroxyacide non saturé $C^8H^{12}O^3$ dont la formule brute correspond, par conséquent, à celle de l'acide $C^8H^{12}O^3$.

L'auteur attribue au produit de condensation une structure linéaire $CH^3 - CH = CH - CH.OH - CH^2 - CH = CH - CH.O$, car l'acide obtenu, traité par l'acide iodhydrique et le phosphore, était converti en acide octanoïque (caractérisé par le point de fusion de son amide).

M. DELÉPINE a étudié systématiquement l'action des acides sur l'aldéhyde crotonique dans le but d'obtenir un procédé avantageux de préparation de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$, car la rectification des queues de l'aldéhyde crotonique n'en fournit que 20 à 25 gr. par litre de paral-déhyde traité.

J'ai essayé, pour la préparation du dimère, l'acide phosphorique qui semblait donner de bons rendements sur des essais avec de petites quantités de matière. La nécessité de pousser la condensation moléculaire plus loin qu'avec l'acide chlorhydrique et surtout la nécessité d'un chauffage plus long, m'ont fait revenir à l'acide chlorhydrique.

J'ai également tenté de réaliser une préparation continue de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$, mais l'accumulation des résines s'y oppose.

Je suis donc revenu au procédé indiqué par M. DELÉPINE, qui permet de

(1) AD. WURTZ : *C. R.*, t. XCVII, p. 1169; 1883.

(2) AD. WURTZ : *C. R.*, t. LXXXIII, p. 255 et 1259; 1876.

(3) H.-S. RAPER : *Chem. Soc.*, t. XCI, p. 1831; 1907.

(4) S. ZEISEL et BELA V. BITTÓ : *Mon. f. Chem.*, t. XXXIX, p. 591; 1908.

(5) IDA SMEDLEY : *Journ. of the Chemical Society*, t. XCIX, p. 1627; 1911.

retirer de l'aldéhyde crotonique un quart de dimère en tenant compte de l'aldéhyde récupéré. On peut, sans diminuer le rendement, employer une fois et demie de plus de substance qu'il n'indique (soit 75 gr. au lieu de 50 gr.).

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on fait bouillir, pendant trente minutes, 75 gr. d'aldéhyde crotonique avec un mélange de 75 cm³ d'acide chlorhydrique ($D=1.48$) et de 375 cm³ d'eau.

Au moment du mélange de l'aldéhyde crotonique avec l'acide chlorhydrique, on observe une dissolution complète. Après chauffage, l'homogénéité a disparu; on a ainsi deux couches: une inférieure aqueuse jaunâtre et une couche supérieure huileuse, rouge noirâtre, qui contient la majeure partie du dimère.

On réunit les produits de deux opérations semblables, on ajoute 1.500 cm³ d'eau et l'on entraîne à la vapeur, d'abord 300 cm³, puis 450 cm³ de liquide. Les deux lots sont surmontés d'une huile qu'on décante; l'eau sous-jacente du premier est distillée de nouveau, de façon à recueillir à mesure l'huile qui surnage le distillat et qui est composée à peu près exclusivement d'aldéhyde crotonique; la partie aqueuse sous-jacente de ce distillat et celle qui provient du deuxième lot simplement décanté sont alors épuisées avec un peu d'éther. Huiles et éther d'épuisement sont réunis, séchés sur du chlorure de calcium et soumis au fractionnement sous la pression atmosphérique de 35° à 120°, puis sous pression réduite entre 70° et 100-105°. On rectifie convenablement pour récupérer l'aldéhyde crotonique et séparer le dimère.

L'épuisement des secondes parties entraînées par l'éther nécessite une assez grande quantité de ce solvant étant données sa solubilité dans l'eau et la grande quantité de liquide à saturer. Les liquides épuisés m'ont servi à diluer les mélanges d'aldéhyde crotonique et d'acide chlorhydrique à entraîner à la vapeur; l'éther s'entraîne rapidement et se trouvait ainsi récupéré en presque totalité; on évitait ainsi la distillation séparée de grandes quantités d'eau saturées d'éther si l'on voulait retrouver ce dernier.

J'ai essayé, pour améliorer le rendement, de décanter les deux couches qui se forment après chauffage et de les entraîner séparément; j'espérais ainsi soustraire à l'action de l'acide chlorhydrique le dimère déjà formé et obtenir une résinification moins abondante. La couche inférieure limpide donne, après dilution et entraînement à la vapeur, une quantité notable de dimère, ce qui prouve que la condensation se poursuit au cours même du traitement par la vapeur d'eau. On obtient ainsi 18 % de dimère et 29 % d'aldéhyde crotonique récupéré; le rendement ne varie donc pas et il n'y a aucun intérêt à employer ce *modus faciendi*.

II. — Recherche sur les produits de condensation de l'acroléine.

Etant données, d'une part, les analogies de l'acroléine et de l'aldéhyde crotonique, et, d'autre part, la formation d'un dimère de ce dernier sous l'influence de l'acide chlorhydrique, on pouvait se demander si l'aldéhyde acrylique, l'homologue inférieur de l'aldéhyde crotonique, ne donnerait pas un produit analogue sous l'influence du même agent de condensation.

J'ai fait deux essais, l'un avec 27 cm³ d'acroléine et 162 cm³ d'un mélange de 50 cm³ d'acide chlorhydrique ($D = 1,18$) et de 250 cm³ d'eau ; l'autre avec 25 cm³ d'acroléine et 150 cm³ d'un mélange de 50 cm³ d'acide chlorhydrique et 150 cm³ d'eau. Ces mélanges étaient chauffés au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant 30 minutes comptées à partir de l'ébullition du mélange.

Après les traitements appropriés, j'ai pu isoler environ 1 gr. de produit bouillant vers 165° à odeur rappelant celle du dimère de l'aldéhyde crotonique. La semicarbazone de ce produit fond à 194-198° et donne à l'analyse des résultats voisins de ceux d'une semicarbazone d'un aldéhyde $C^6H^8O^2$. En présence de ce résultat encourageant, j'ai tenté, à plusieurs reprises, de préparer le même produit, sans y parvenir de nouveau, même en variant considérablement les circonstances de l'opération.

Je me suis demandé si on n'aurait pas plus de chance de trouver des produits de condensation de l'acroléine au cours même de la préparation de cette aldéhyde.

On a signalé de nombreux composés accessoires dans cette préparation, mais pas de composé aldéhydique. J'ai toujours trouvé un aldéhyde à poids moléculaire élevé dans l'acroléine produite par le procédé de GRINER ⁽¹⁾.

Pour comprendre la technique suivie lors de l'isolement de ce produit, il est bon de rappeler que dans la préparation de l'acroléine par le procédé de GRINER, le liquide distillé se sépare en deux couches, l'une aqueuse, l'autre plus légère constituée par de l'acroléine colorée en brun. Il est recommandé de ne pas mélanger ces deux liquides et même de ne pas les laisser en contact. Les deux produits sont distillés séparément, la couche aqueuse au bain de sel, l'acroléine brute au bain-marie.

(1) GRINER : Thèse de Doctorat ès sciences. Paris. *Ann. Ch. et Phys.* (6^e s.), tome XXVI, p. 369; 1892.

Pour la recherche du dérivé de condensation, j'ai traité séparément des résidus des deux fractions ci-dessus; tous les deux m'ont donné un produit aldéhydique de condensation, mais dans des proportions très différentes; la couche aqueuse n'en donne que des traces; la presque totalité du corps est contenue dans le résidu huileux laissé par la distillation de l'acroléine brune au bain-marie.

Si l'on traite les deux résidus ensemble, on diminue le rendement.

L'acroléine brute est donc redistillée au bain-marie; on recueille comme acroléine ce qui passe au-dessous de 60° ; en poursuivant la distillation jusqu'à $80-90^{\circ}$, il passe très peu de liquide; le résidu ne présente nullement l'odeur de l'acroléine. On introduit alors dans le ballon quelques centimètres cubes d'eau et on fait passer un courant de vapeur d'eau que l'on maintient tant que le liquide qui passe est rendu opalescent par les gouttelettes en suspension. On épuise à l'éther; après élimination de l'éther on distille dans le vide. On obtient ainsi un liquide légèrement jaunâtre, d'odeur aromatique, se colorant peu à peu en brun par la conservation, bouillant à $90-95^{\circ}$ sous 17 mm., de densité $d_4^{20} = 1.1093$. $d_4^{16} = 1.0934$.

Le rendement est très faible: il atteint au plus 4 gr. pour 1 kg. de glycérine traitée.

L'acroléine préparée suivant le procédé de M. SENDERENS (1), dans lequel la quantité de déshydratant est très réduite, ne donne pas le composé ci-dessus; les produits que l'on recueille en élevant la température en poursuivant l'opération sont différents; ce ne sont pas ou des corps aldéhydiques ou cétoniques, M. SENDERENS les envisage comme des polyglycérines.

L'aldéhyde obtenu dans les conditions indiquées plus haut est intéressant en ce sens qu'il donne des dérivés bien cristallisés. J'ai pu obtenir facilement la semicarbazone, l'oxime, l'aldazine d'un composé $C^3H^{10}O^2$ qui résulte de l'union de trois molécules d'acroléine avec élimination d'une molécule d'eau.

Semicarbazone. — Elle s'obtient au moyen du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de sodium; quelques gouttes d'alcool facilitent sa formation. Le produit de condensation se distingue immédiatement de l'acroléine qui, traitée dans les mêmes conditions, ne donne pas de précipité. La semicarbazone de l'acroléine n'est d'ailleurs pas mentionnée dans la littérature chimique.

La semi-carbazone $C^3H^{10}N^3O^2$ est insoluble dans l'eau, très peu soluble

(1) P. SENDERENS: *Bull. Soc. Chim.* (4^e s.) t. IX. p. 374; 1911.

dans l'alcool, plus soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle recristallise en aiguilles brillantes se feutrant facilement. Elle fond à 230° en se décomposant.

	C %	H %
Analyse : Trouvé	57,22	6,42
Calculé pour $C^{10}H^{13}N^3O^2$.	57,93.	6,32

Oxime. — On l'obtient en traitant l'aldéhyde par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine à laquelle on ajoute du bicarbonate de potassium pulvérisé. Au bout de quelque temps, on épuise à l'éther. Par évaporation, l'éther abandonne l'oxime à l'état solide; on la purifie par recristallisation dans l'alcool à 60° bouillant. L'oxime constitue des paillettes fusibles à 128°, un peu solubles dans l'eau, beaucoup plus dans l'alcool et l'éther.

	N %
Analyse : Trouvé.	8,40
Calculé pour $C^9H^{14}O^2N$	8,48

Aldazine. — On la prépare en ajoutant quelques gouttes d'alcool absolu au mélange d'hydrate d'hydrazine et d'aldéhyde. On traite par de l'éther anhydre qui s'empare de l'aldazine et l'abandonne par évaporation.

Par recristallisation dans l'éther, on obtient de beaux prismes transparents, jaune de soufre, fusibles à 182°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

	N %
Analyse : Trouvé.	9,37
Calculé pour $C^{16}H^{20}O^2N^2$	9,48

DEUXIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR L'ALDÉHYDE CROTONIQUE

I. — Hydrogénation de l'aldéhyde crotonique en présence du nickel.

Parmi les nombreuses et si fécondes applications de la méthode d'hydrogénation des composés organiques de MM. SABATIER et SENDERENS, l'hydrogénation des aldéhydes gras non saturés n'a été que rarement éprouvée. Cela tient sans doute à la difficulté réelle de se procurer ces types d'aldéhydes.

Dans leur mémoire, MM. SABATIER et SENDERENS (1) citent l'hydrogénation de l'acroléine : ils ont obtenu, à une température supérieure à 160°, l'aldéhyde propylique sans alcool allylique ou propylique et, à une température plus basse, 90-110°, l'alcool propylique. Les difficultés qu'ils ont rencontrées tiennent à la formation de produits de polymérisation de l'aldéhyde acrylique qui encrassent le nickel et arrêtent son action.

J'ai pensé qu'il serait intéressant d'étudier l'aldéhyde crotonique, homologue de l'acroléine, que l'on peut obtenir assez aisément en suivant la méthode indiquée plus haut.

Cet aldéhyde, *a priori*, paraissait devoir ne pas présenter les inconvénients de l'acroléine, si instable, et, au cas où son hydrogénation serait facilement réalisable, pouvoir servir de matière première pour accéder à l'aldéhyde et à l'alcool butylique normaux qui sont encore, à l'heure actuelle, des produits d'un prix relativement élevé.

(1) P. SABATIER et J.-B. SENDERENS : *Ann. Chim. Phys.* (7), t. IV, p. 395; 1905.

L'hydrogénation de l'aldéhyde crotonique a déjà été, il est vrai, entreprise par différentes méthodes.

LIEBEN et ZEISEL⁽¹⁾, en traitant l'aldéhyde crotonique par l'acide acétique étendu et le fer au bain-marie, obtinrent l'aldéhyde butyrique, les alcools butylique et crotonique.

M. CHARON⁽²⁾, en employant le couple zinc-cuivre, isola une petite quantité d'aldéhyde butyrique, 25 % d'alcool crotonique et près de 60 % de dipropénylglycol. Il obtint les mêmes corps, mais avec une proportion un peu plus forte d'aldéhyde butyrique en faisant usage du couple zinc-platine.

M. FOURNIER⁽³⁾, en utilisant la méthode d'hydrogénation en présence de mousse de platine à froid, a obtenu, pour 60 gr. d'aldéhyde crotonique, 32 gr. d'aldéhyde butyrique et 13 gr. d'alcool butylique normal. C'est évidemment de ces résultats que devaient se rapprocher ceux de la méthode au nickel.

En effet, l'hydrogénation de l'aldéhyde crotonique en présence du nickel réduit de l'oxyde à 270°, à deux températures différentes, à 170-175° et à 123-130°, engendre deux produits principaux, l'aldéhyde et l'alcool butylique; l'aldéhyde prédomine toujours.

A 170°, avec un écoulement de 15 gr. d'aldéhyde crotonique à l'heure, il se forme à peu près parties égales d'aldéhyde butyrique et d'alcool butylique normaux, mais comme l'aldéhyde bout à 75°, il échappe en partie à la condensation dans le réfrigérant, d'où la nécessité, pour éviter cette perte, de faire passer l'excès d'hydrogène à travers une solution de bisulfite de sodium qui permet la récupération. Malgré cette perte, le rendement a été de 38 % d'aldéhyde butyrique et de 36 % d'alcool butylique, par rapport à l'aldéhyde crotonique employé.

L'expérience à 125°, faite avec un débit un peu plus rapide (20 à 22 gr. d'aldéhyde crotonique à l'heure), a fourni 48 % d'aldéhyde butyrique et 20 % d'alcool butylique.

Le brome m'a permis de constater l'absence d'alcool crotonylique dans la fraction 114-120°.

Pour la séparation de l'aldéhyde d'avec l'alcool butylique, il est inutile d'insister après le premier fractionnement, les portions intermédiaires, hydrogénées de nouveau sur le nickel à 125°, étant presque entièrement transformées en alcool butylique.

Le point d'ébullition de l'aldéhyde butyrique suffit à son identification.

(1) AD. LIEBEN et S. ZEISEL : *Monatshefte für Chemie*, t. I, p. 823; 1880.

(2) Z. CHARON : *Ann. Chim. et Phys.* (7), t. XVII, p. 217; 1889.

(3) R. FOURNIER : *Bull. Soc. Chim.* (4), t. VII, p. 23; 1910.

Pour l'alcool, je me suis borné à préparer l'uréthane : j'ai trouvé le point de fusion 57° indiqué par BOUVEAULT et BLANC (1).

Étant en possession de deux corps purs, il m'a semblé qu'il y aurait intérêt à en faire connaître quelques dérivés cristallisés complétant les séries homologues. A cet effet, j'ai préparé la combinaison de l'aldéhyde avec l'uréthane et celle de l'alcool avec le phénylsénévol.

n-Butylidène-diuréthane $C^{10}H^{20}O^4N^2$ ou $C^8H^7.CH(NH.CO^2C^2H^5)^2$. — On condense l'aldéhyde (1 mol. avec l'uréthane (2 mol.) en présence d'acide chlorhydrique ; le produit est pur d'emblée, car il présente le même point de fusion, 130°, après recristallisation. Ce sont des aiguilles blanches s'agglomérant en boules radiées solubles dans l'alcool et dans l'eau chaude. Trouvé : N % 12.16 ; calculé, 12.06.

Phénysulfocarbamate de n-butyle $C^{11}H^{18}ONS$ ou $C^6H^5.NH.CO^2C^4H^9$. — La méthode de ROSHDESTWENSKI (2) est applicable en la circonstance : elle consiste à préparer l'alcoolate de sodium par l'action du sodium (0 gr. 62) sur l'alcool butylique (2 gr.) en présence de xylène chaud (8 gr.) et à ajouter le phénylsénévol (3 gr. 64) à l'alcoolate. On libère l'éther sulfocarbamique par un acide : on obtient ainsi de longues aiguilles incolores très solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'éther de pétrole. Recristallisées dans un mélange d'éther ordinaire et d'éther de pétrole, elles fondent à 53°.

Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de recourir au sodium. En ajoutant au mélange d'alcool et de phénylsénévol 1 mol. de soude pulvérisée et en agitant, il y a du jour au lendemain une véritable prise en masse du produit. Après acidulation, épuisement par l'éther et évaporation de ce solvant, on retrouve les mêmes cristaux de phénysulfo-uréthane ; fusibles à 53°. Trouvé : N % 6.58 ; calculé, 6.69.

En outre de l'aldéhyde et de l'alcool butyliques, l'hydrogénation catalytique de l'aldéhyde crotonique dans les conditions précédentes fournit un produit de queue légèrement sirupeux, d'odeur faible, bouillant à 115-119° sous 18 mm., en trop petite quantité pour que l'on puisse en retirer un corps pur. Néanmoins, l'acétylation y décèle la présence d'une fonction alcoolique et l'analyse permet de le considérer comme contenant un alcool octylique.

(1) BOUVEAULT et BLANC; *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXXI, p. 673 ; 1904.

(2) ROSHDESTWENSKI ; *Journ. Soc. Phys. Chim. russe*, t. XLI, p. 1438 ; 1909.

II. — Identification de l'aldéhyde crotonique.

La semicarbazide est, comme on le sait, le réactif de choix pour isoler et caractériser les aldéhydes sous forme de semicarbazones. N'ayant pas trouvé la semicarbazone de l'aldéhyde crotonique dans la littérature chimique, j'ai comblé cette lacune.

Si on opère à la façon ordinaire avec du chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de sodium et une solution légèrement alcoolique d'aldéhyde crotonique, on a un échauffement considérable sans que rien ne cristallise; par concentration, on n'obtient guère que des résines jaune rougeâtre, hygroscopiques.

On arrive à un bon résultat en mélangeant simplement l'aldéhyde avec le chlorhydrate de semicarbazide en solution aqueuse, c'est-à-dire finalement en milieu chlorhydrique.

BLAISE (1) a signalé tout récemment des phénomènes du même genre pour l'obtention des semicarbazones de cétones chlorées.

A 2 gr. de chlorhydrate de semicarbazide dissous dans 10 cm³ d'eau, on ajoute goutte à goutte de l'aldéhyde crotonique jusqu'à odeur persistante en ayant soin d'agiter et de refroidir après chaque addition. On obtient 2 gr. de semicarbazone bien cristallisée, fondant à 184-186°, après purification dans l'alcool aqueux.

	C %	H %
Analyse : Trouvé	47,45	7,22
Calculé pour C ⁵ H ⁷ ON ³ . .	47,21	7,13

III. — Essai de synthèse de l'aldéhyde vinylacétique.

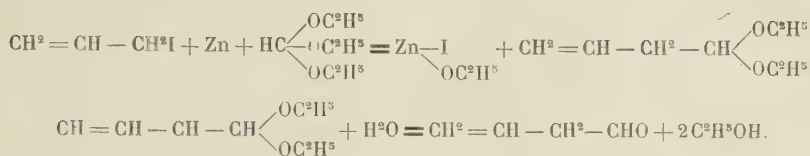
L'aldéhyde crotonique $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ est susceptible de posséder un isomère de position, l'aldéhyde vinylacétique $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} - \text{CHO}$.

Il m'a semblé que l'on pourrait obtenir cet isomère en suivant la méthode de TSCITSCHIBABIN (2), c'est-à-dire en faisant, dans le cas particulier, réagir l'iodure d'allyle sur l'orthoformiate d'éthyle en présence de zinc.

(1) E. BLAISE : *Comptes Rendus*, t. CLVI, p. 1549; 1913.

(2) A. E. TSCITSCHIBABIN : *Journ. für prakt. Chem.* (2), t. LXXIII, p. 326; 1906.

Les réactions auraient été les suivantes :



Voici les expériences : dans un ballon bien sec, contenant un peu plus que la quantité de zinc théorique (6 gr.), on introduit l'iodure d'allyle (17 gr.) et l'orthoformiate (12 gr.) ; une vive réaction se déclare qui porte la masse à l'ébullition, surtout si on a soin d'ajouter au mélange une trace d'iode ou un morceau de zinc découpé et séché. On refroidit légèrement le ballon de façon que la température se maintienne vers 60°, et on maintient cette température pendant deux heures. Il convient de ne pastrainer l'opération au début.

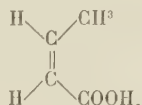
On décompose, après refroidissement, le produit resté dans le ballon par l'eau, puis on additionne d'une quantité insuffisante d'acide pour dissoudre l'oxyde de zinc formé. On épuise à l'éther et on distille. On obtient une fraction bouillant à 130-140°, à odeur d'acétal, laquelle, traitée par de l'acide chlorhydrique au 1/10°, fournit par entraînement à la vapeur d'eau un aldéhyde d'odeur piquante provoquant les larmes, rappelant celle de l'aldéhyde crotonique.

Était ce l'aldéhyde cherché, ou l'aldéhyde crotonique, ou plus exactement l'un des isomères stéréochimiques que laisse prévoir la formule de ce dernier aldéhyde ?

C'est qu'en effet il était possible que les opérations fissent subir à l'aldéhyde vinylacétique une isomérisation semblable à celle qui fut constatée dans la saponification du cyanure d'allyle $\text{CH}^2:\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CN}$, laquelle donne naissance à de l'acide crotonique ordinaire, comme si le nitrile se transformait en nitrile crotonique $\text{CH}^2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CN}$.

L'aldéhyde formé dans l'expérience précédente a été oxydé par l'oxyde d'argent selon la méthode de MM. DELÉPINE et BONNET (1).

L'acide obtenu fondait à 74° et correspondait à l'acide crotonique auquel WILCENUS a donné la formule :



(1) DELÉPINE et BONNET : *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. V, p. 879; 1909.

De plus, le chlorhydrate de semicarbazide m'a donné une semicarbazone fondant, comme celle de l'aldéhyde crotonique, à 184-186°.

L'hydrolyse a donc provoqué la migration de la double liaison en donnant encore l'aldéhyde crotonique connu et, bien plus, des deux stéréoisomères possibles, c'est celui qui correspond à l'acide crotonique ordinaire qui s'est formé.

A ce propos, je rappelle que M. CHARON ne put jamais obtenir d'autre acide que l'acide fondant à 71°, en oxydant l'aldéhyde crotonique préparé suivant les procédés les plus divers.

Il sera intéressant de déterminer, comme M. LESPIEAU l'a fait pour le cyanure d'allyle (1), à quelle phase de la préparation a eu lieu l'isomérisation.

(1) R. LESPIEAU : *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXIII, p. 55: 1905.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE D'ALCOOLS SECONDAIRES DÉRIVÉS DE DIVERS ALDÉHYDES ÉTHYLÉNIQUES

Méthode générale de préparation des cétones saturées isomères et des carbures saturés à même teneur en carbone que les alcools éthyléniques correspondants.

On sait que dans certaines hydrogénations catalytiques en présence du nickel, la température relativement élevée de l'expérience provoque des réactions parasites qui font dévier la réaction principale, de sorte que celle-ci ne se présente pas toujours avec le caractère de simplicité observé dans un grand nombre d'autres réactions. C'est ainsi que l'hydrogénation des cétones offre quelque résistance dans certains cas; en effet, le nickel effectue la réaction inverse à une température peu éloignée de celle où il a sa plus grande activité, comme l'ont montré dès le début MM. SABATIER et SENDERENS ⁽¹⁾. M. DARZENS ⁽²⁾ a même pu, en présence d'hydrogène, transformer des cétones non saturées en cétones saturées sans changer la fonction cétonique en alcool secondaire, avec assez de régularité pour présenter cette transformation comme un moyen d'obtenir des cétones saturées. Divers auteurs ⁽³⁾ ont observé des phénomènes semblables.

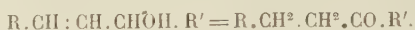
Ayant moi-même obtenu des résultats complexes dans l'hydrogénation des alcools secondaires dérivés de l'aldéhyde pyromucique et de l'aldéhyde $C^{12}H^{12}O^2$ dont il sera question plus loin, je me suis demandé s'il ne serait pas possible, dans l'hydrogénation des alcools éthyléniques, d'obtenir les

(1) SABATIER et SENDERENS : *Ann. Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. IV, 372; 1905.

(2) DARZENS : *C. R.*, t. CXL, p. 152; 1905.

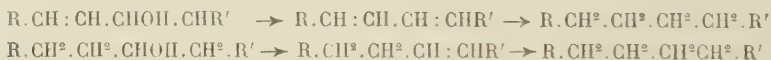
(3) GODCHOT : Thèse de Doctorat ès sciences, Paris, 1907; FREZOUZ : *C. R.*, t. CLV, p. 43; 1912.

cétones saturées correspondantes par un processus de réactions équivalant à une véritable isomérisation :



La seule isomérisation de ce genre qui ait été signalée est due à MM. SABATIER et SENDERENS (1). En faisant passer l'alcool allylique sur du cuivre réduit chauffé entre 180° et 300°, ils l'ont transformé en aldéhyde propionique. Malheureusement, cette intéressante réaction, qui permettrait de préparer des aldéhydes par isomérisation, n'a pu être généralisée à cause de la difficulté de se procurer des alcools primaires éthyléniques.

Dans les expériences que je projetais, il suffisait *a. priori* de trouver une température telle que la liaison éthylénique fût comblée par fixation d'hydrogène tandis que la fonction alcool secondaire serait changée en fonction cétone par perte d'hydrogène. L'expérience faite avec quelques alcools secondaires dérivés de l'acroléine et de l'aldéhyde crotonique, a vérifié ces prévisions. De plus, j'ai obtenu aussi des carbures saturés correspondant aux alcools employés, ce qui laisse supposer qu'à côté de la transformation en cétone par perte de H², il y a aussi transformation, soit de l'alcool secondaire primitif, soit de l'alcool secondaire saturé, en carbure diéthylénique ou en carbure monoéthylénique qui fixeraient ensuite de l'hydrogène :



En fait, comme les alcools éthyléniques se déshydratent partiellement lorsqu'on les soumet à la distillation à feu nu, la première opinion l'emporte en vraisemblance.

Mes expériences ont porté sur :

le propénylisoamylcarbinol (CH³)²CH.CH².CH².CHOH.CH:CH.CH³;

le vinylisobutylcarbinol (CH³)²CH.CH².CHOH.CH:CH²;

le propénylcyclohexylcarbinol C⁶H¹¹.CHOH.CH:CH.CH³.

Les produits formés n'ont pas pu être toujours isolés à l'état rigoureusement pur soit en raison de la trop faible différence de leurs points d'ébullition, soit à cause de la petite quantité de matière en jeu. Mais l'existence des cétones et des carbures ne fait aucun doute.

(1) SABATIER et SENDERENS : *Ann. Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. IV, p. 464; 1905.

HYDROGÉNATION DU PROPÉNYLISOAMYL CARBINOL :



Cet alcool bouillant à 89-91° sous 11 mm. avait été préparé par M. GRIGNARD (1). En suivant ses indications, je l'ai obtenu, comme lui, avec un excellent rendement.

Je l'ai fait passer à la température de 195° sur du nickel réduit de l'oxyde au-dessous de 270°; j'ai pu observer une absorption régulière d'hydrogène, très faible, ainsi que l'écoulement de deux couches de liquide; l'une, aqueuse, inférieure; l'autre supérieure, très mobile, très odorante, ne ressemblant en rien au produit sirupeux primitif, ne décolorant plus le brome comme ce dernier.

Le fractionnement indique un mélange; la recherche de traces d'alcool saturé dans les produits bouillant le plus haut, ne m'a donné aucun résultat.

Pour purifier ces fractions, je les ai traitées par agitation avec de l'acide sulfurique à 60 %, susceptible de s'emparer des carbures éthyléniques et des alcools qui pourraient exister. Après lavage à l'eau et dessiccation sur du sulfate de sodium, les produits ont été distillés de nouveau.

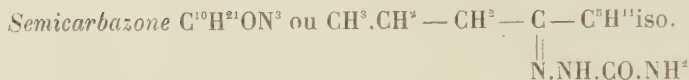
Carbure C^9H^{20} , ou $CH^3.CH^3.CH^2.CH^2.C^5H^{11}$ iso. — Les fractions de tête bouillant entre 135 et 150° contiennent le produit le plus hydrogéné; néanmoins, elles retiennent de la cétone dont on ne peut les priver complètement par distillation. Un traitement par l'acétate de semicarbazide de façon à enlever la cétone à l'état de semicarbazone et un entraînement à la vapeur d'eau ne m'ont pas permis d'isoler un corps pur; le produit bout à 140-145°.

L'analyse indique C. 82,61 % H. 14,83. Cette forte teneur en carbone et en hydrogène ainsi que le bas point d'ébullition, ne sont compatibles qu'avec l'existence d'un carbure dans la portion soumise à la combustion.

Cétone $C^9H^{18}O$. *Propylisoamylcétone* $CH^3.CH^3.CH^2.CO.C^5H^{11}$ iso. — Cette cétone n'avait pas encore été préparée. Après plusieurs rectifications du produit brut, il est possible de séparer une fraction d'odeur agréable bouillant à 177-179° constituée par la cétone saturée; sa densité est $d_4^{20}=0,8362$ $d_4^{21}=0,8205$.

(1) V. GRIGNARD : *Ann. Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXIV, p. 465; 1901.

	C %	H %
Analyse I Trouvé	74,84	12,64
— II Trouvé	76,20	13,14
— III Trouvé	75,92	12,80
Calculé pour $C^9H^{10}O$. . .	75,98	12,76



La semicarbazone s'obtient facilement au moyen du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de sodium. Elle se présente en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Après recristallisation, elle fond à 107°.

	C %	H %	N %
Analyse : Trouvé	60,31	10,75	21,41
Calculé pour $C^{10}H^{21}ON^3$. .	60,24	10,62	21,59

Pour compléter l'identification de cette cétone, j'ai oxydé l'alcool saturé correspondant, lequel n'avait pas été non plus préparé.

Propylisoamyl-carbinol $C^9H^{20}O$, ou $CH^3.CH^2.CH^2.CHOH.C^4H^9$ iso. — J'ai eu recours, pour l'obtention de cet alcool, à l'action du bromure d'isoamylmagnésium sur de l'aldéhyde butylique obtenu lui-même par hydrogénation de l'aldéhyde crotonique. La préparation n'offre pas de difficulté et s'effectue avec un bon rendement : 46 %. On a ainsi un liquide sirupeux, incolore, bouillant à 184-186° sous la pression atmosphérique, de densités, $d_4^{20}=0,8335$, $d_4^{15}=0,8199$.

	C %	H %
Analyse : Trouvé	74,81	14,06
Calculé pour $C^9H^{20}O$. . .	74,90	13,98

L'alcool soumis à l'oxydation chromique en milieu acétique m'a donné une cétone identique à la précédente, bouillant à 177-178° : $d_4^{20}=0,8360$, $d_4^{15}=0,8210$. La semicarbazone de cette cétone fond à 107°, comme celle obtenue plus haut.

HYDROGÉNATION DU VINYLISOBUTYLCARBINOL. — Dans la série d'alcools secondaires dérivés de l'acroléine, je me suis adressé à un dérivé non préparé jusqu'ici, le vinylisobutylcarbinol.

Vinylisobutylcarbinol $C^7H^{14}O$, ou $CH^2:CH.CHOH.C^4H^9$ iso. — On condense l'acroléine le soir même de sa préparation avec le bromure d'iso-

butylemagnésium. Le produit de la réaction est décomposé le lendemain matin par l'eau, puis l'acide sulfurique. Après le traitement extractif habituel, on a un produit constitué par le vinylisobutylcarbinol, liquide odorant, légèrement sirupeux, bouillant à 54-55° sous 12 mm. Rendement : 34 gr. pour une opération sur 52 gr. d'acroléine (1 molécule) ; $d_4^{20}=0,8426$, $d_4^{25}=0,8306$.

	C %	H %
Analyse : Trouvé	73,52	12,41
Calculé pour $C^7H^{10}O$. . .	73,61	12,37

Le mauvais rendement en vinylisobutylcarbinol s'explique par la présence d'un produit de queue très visqueux, bouillant à 160-170° sous 15 mm., à odeur de carotte, dont l'analyse conduit approximativement à la formule $C^{10}H^{12}O^2$. L'acétylation y décèle au moins une fonction alcoolique.

	C %	H %	O % par différence
Analyse : Trouvé	69,35	11,73	19,02
Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$. . .	70,58	10,58	18,82

Ce serait un produit où deux molécules d'acroléine sembleraient être entrées en jeu.

A ce sujet, je ferai remarquer que dans la préparation d'un autre alcool secondaire obtenu avec l'acroléine et l'iodure de magnésiuméthyle, le vinyléthylcarbinol, j'ai obtenu un produit de queue analogue bouillant à 138-145° sous 14 mm.

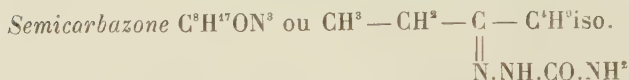
Hydrogénation du vinylisobutylcarbinol. — L'hydrogénation a été faite à la température de 190° ; elle donne lieu aux phénomènes déjà décrits. Un traitement convenable, identique à celui déjà indiqué, permet de séparer deux parties : une fraction carbure et une fraction cétonique.

Carbure C^7H^{10} ou $CH^3.CH^2.CH^2.C^4H^3$ iso. — La faible quantité de produit mise en œuvre par suite du mauvais rendement de la préparation de l'alcool ne m'a pas permis d'isoler un carbure pur. Néanmoins, la fraction bouillant à 90-95° sous la pression atmosphérique indique à l'analyse une forte teneur en carbone et en hydrogène : $C=82,01$, $H=15,80$ %, qui n'est compatible qu'avec la présence d'un carbure.

Cétone $C^7H^{10}O$. — Ethylisobutylcétone $C^7H^{10}.CO.C^4H^3$ iso. — La deuxième fraction purifiée par agitation avec l'acide sulfurique à 60 %, fournit un

liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 134-135°, qui est la cétone attendue.

	C %	H %
Analyse: Trouvé	73,05	12,48
Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O . . .	73,61	12,37



Elle se présente en aiguilles blanches insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fondant à 129°.

	C %	H %
Analyse: Trouvé	56,40	10,12
Calculé pour C ⁸ H ¹⁷ ON ³ . .	56,08	10,01

La semicarbazone de cette cétone a déjà été préparée (1); elle fond à 129°.

DÉRIVÉS DU CYCLOHÉXANE. — Pour vérifier la généralité de la production des composés cétoniques et des carbures dans cette réaction catalytique, je me suis adressé au produit de l'action du bromure de cyclohexyle-magnésium sur l'aldéhyde crotonique.

Propényl-cyclohexyl-carbinol C¹⁰H¹⁸O ou CH²—CH=CH—CHOH—C⁶H¹¹. — On fait réagir dans les conditions habituelles en milieu étheré anhydre l'aldéhyde crotonique 51 gr. (1 mol.) sur le bromure de cyclohexyle-magnésium (1 mol. 1/3) résultant de l'action de 163 gr. de bromure de cyclohexyle sur 24 gr. 3 de magnésium. Rendement, 82 gr.

Le produit obtenu ne bout pas à point fixe par suite de la présence d'un peu de dicyclohexyle dont le point d'ébullition est voisin de celui de l'alcool formé. C'est un liquide incolore, sirupeux, d'odeur désagréable, persistante, de lie de cidre.

Fraction 112-114 sous 18 mm. : $d_4^{20} = 0,7667$; $d_4^{15} = 0,7571$.

Fraction 115-117 sous 18 mm. : $d_4^{20} = 0,7773$; $d_4^{15} = 0,7699$.

	C %	H %
Analyse I Trouvé fraction 112-114 sous 18 ^{mm} . .	77,40	12,21
— II Trouvé fraction 115-117 sous 13 ^{mm} . .	80,34	12,81
Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O	76,08	11,77
Calculé pour C ¹² H ²²	86,66	13,34

Hydrogénation. — L'opération faite avec l'alcool ci-dessus a été conduite de la même façon que les précédentes. J'ai effectué la catalyse sur

(1) WALTHER DILTHEY : *D. ch. G.*, t. XXXIV, p. 2123 ; 1901.

le nickel à la température de 200°. La présence d'un peu de dicyclohexyle ne devait pas nuire à la réaction ; ce carbure devait se retrouver dans la suite. Au cours du passage du produit dans le tube contenant de la ponce nickelée, j'ai pu constater les mêmes phénomènes que précédemment, c'est-à-dire la formation d'eau d'une manière régulière, accompagnée d'une absorption d'hydrogène.

Dans le groupe des composés aromatiques voisins de ceux qui nous occupent, les acétones non saturées ou saturées ainsi que des dicétones avaient été soumises à l'hydrogénation sur le nickel ; aussi plusieurs auteurs (1) avaient pu observer la transformation du groupement cétonique en carbure saturé. Dans l'hydrogénation du propényl-cyclohexyl-carbinol dans les conditions expérimentales indiquées ci-dessus, la formation de carbures est également prédominante.

Carbure $C^{10}H^{20}$ ou *Butylhexahydrobenzène* $C^6H^{11}.CH^2.CH^3.CH^2.CH^3$. — Ce composé avait déjà été signalé par MM. SABATIER et MAILHE (2).

Parmi les produits de l'hydrogénation de la benzoylacétone ou phényle-butane-dione 1.3. $C^6H^5.CO.CH^2.COCH^3$, ces savants avaient obtenu surtout du butylbenzène dans lequel l'attaque par le mélange sulfonitrique indiquait la présence d'une petite quantité d'hexahydrobutylbenzène qui demeurait inaltéré.

La haute température d'ébullition nécessite un écoulement très lent du propénylcyclohexylcarbinol ; sans cela, le nickel est trop imprégné pour qu'il puisse agir comme catalyseur. A la distillation du liquide condensé, on peut isoler une fraction 178-182° constituée par le butylcyclohexane, de densité, $d_4^{20} = 0,8303$; $d_4^{20} = 0,8178$, dont l'oxydation permanganique ne fournit pas d'acide benzoïque.

	C %	H %
Analyse (trouvé I). Trace de cétone	—	—
peut expliquer cette différence.	84,21	13,66
Analyse (trouvé II, fraction 178-182). . .	85,84	14,30
Calculé pour $C^{10}H^{20}$	85,61	14,38

Dans les fractions 182-190°, 190-195°, 195-205°, 205-220°, 220-227°, peu abondantes, le chlorhydrate de semicarbazide, en présence d'acétate de sodium, décèle la présence d'une cétone en faible proportion par la formation d'une semicarbazone fondant à 155°.

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	62,81	10,15
Calculé pour $C^{11}H^{24}ON^3$	62,50	10,02

(1) GODCHOT : Thèse D. ès sc. Paris, 1907 ; FREZOULS. *C. R.*, t. CLV, p. 43 ; 1912 ; DARZENS. *C. R.*, t. CXL, p. 152 ; 1905.

(2) SABATIER et MAILHE : *C. R.*, CVL, 1127, 1907.

En résumé, l'hydrogénation des alcools secondaires éthyléniques donne lieu à une isomérisation remarquable résultant de deux phénomènes successifs : la saturation de la double liaison de l'alcool secondaire et la déshydrogénation de l'alcool secondaire saturé en cétone et hydrogène par suite de la température à laquelle on opère la catalyse. Cette réaction, principale dans certains cas, s'accompagne également d'une hydrogénation plus complète donnant des carbures saturés suivant un mécanisme indiqué plus haut, qui résulte pour une part de l'hydrogénation du carbure diéthylénique provenant de la déshydratation de l'alcool employé, pour une autre part de l'hydrogénation directe de l'acétone saturée formée.

•

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE DE L'ALDÉHYDE $C^8H^{12}O^2$, DIMÈRE DE L'ALDÉHYDE CROTONIQUE

I. — Dérivés de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$.

1° Dérivés immédiats. Phénylhydrazone.

L'aldazine, la semicarbazone et l'oxime ont été préparées par M. DELÉPINE. J'ai cherché à obtenir également quelques dérivés complétant l'étude de ce produit en essayant l'action de la phénylhydrazine, de la benzylphénylhydrazine, de la para-bromo-phénylhydrazine, et enfin celle du bisulfite de sodium et de l'uréthane. La phénylhydrazine seule a donné quelque résultat. Les autres réactifs n'ont conduit qu'à des huiles ou des magmas dont je n'ai rien pu tirer.

L'action du bisulfite de sodium sur l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ conduit à un dérivé incristallisable d'où l'acide chlorhydrique ne régénère l'aldéhyde qu'avec des pertes considérables.

Action de la phénylhydrazine. Phénylhydrazone $C^8H^{10}ON^2$ ou $C^8H^{10}O.CH=N-NH-C^6H^5$. — Le simple mélange de la phénylhydrazine et de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ s'effectue avec un échauffement très sensible. On facilite la réaction en opérant en milieu étheré. On prend :

Aldéhyde $C^8H^{12}O^2$	7 gr.
Phénylhydrazine	6 gr. 54
Éther ordinaire	5 cm ³

Il est impossible d'essorer la masse pâteuse obtenue sur un entonnoir

de BUCHNER, car elle constitue une véritable émulsion. On dissout le tout dans de l'éther; après dessiccation sur du chlorure de calcium, la solution est filtrée, l'éther chassé et le résidu distillé dans le vide. On obtient ainsi un liquide très visqueux, rougeâtre, qui passe à 210° sous 11 mm. et n'a commencé à cristalliser qu'après plusieurs mois.

Traité par de l'acide chlorhydrique pur, il régénère l'aldéhyde dimère primitif que l'on a identifié par sa semicarbazone; c'est donc bien une phénylhydrazone.

La phénylhydrazine a été encore essayée, mais sans succès, dans les conditions indiquées par K. AUWERS et K. MÜLLER ⁽¹⁾, pour l'obtention de pyrazolines généralement cristallisées à partir des aldéhydes aromatiques α -éthyléniques, c'est-à-dire en milieu fortement acétique à chaud.

2° Dérivés obtenus en partant de l'oxime de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$.

L'oxime de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ a été préparée par M. DELÉPINE pour caractériser la fonction aldéhydique. J'ai employé la même technique pour la production d'une plus grande quantité d'oxime pouvant servir elle-même de matière première pour la préparation de quelques dérivés sous l'influence d'agents déshydratant ou hydrogénant.

On mélange 30 gr. d'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ avec 15 gr. 60 de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans deux parties d'eau, en ajoutant de l'alcool à 90° en quantité suffisante pour avoir une solution complète et on additionne de 22 gr. 80 de bicarbonate de potassium pulvérisé. Après un contact de cinq à six heures, avec agitation de temps à autre, on épuise à l'éther et dessèche la solution étherée par du chlorure de calcium qui s'empare d'un peu d'alcool. La majeure partie de l'éther étant distillée, on abandonne à la cristallisation. Repris par l'alcool à 50° bouillant, le produit se sépare en beaux cristaux volumineux, fusibles à 166°, un peu solubles dans l'eau, beaucoup plus dans l'alcool et dans l'éther. Le rendement est de 22 gr. d'oxime recristallisée pour la quantité d'aldéhyde mise en œuvre.

Il reste toujours dans chaque opération une huile foncée qui s'épaissit et cristallise avec lenteur.

(1) K. AUWERS et K. MÜLLER : *D. chem. G.*, t. XLI, p. 4230; 1908.

NITRILE $C^8H^{11}ON$

ou

$C^7H^{11}O.CN$

Pour obtenir ce composé, j'ai eu recours à l'action déshydratante de l'anhydride acétique sur l'oxime. Etant donnée la présence possible de deux isomères de l'oxime, l'un cristallisé, l'autre liquide, j'ai réalisé cette opération à la fois sur des produits bien cristallisés et sur les résidus incristallisables pour voir si on arrivait au même produit.

On met dans un ballon à long col

Oxime de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$	10 gr.
Anhydride acétique	40

On chauffe à-reflux durant deux heures au moins; les vapeurs d'anhydride acétique doivent parvenir seulement jusqu'à la moitié de la hauteur du col du ballon. Après refroidissement, on distille dans le vide, on fractionne en 3 parties: $< 50^\circ$, $50-90^\circ$, $> 90^\circ$ sous 17 mm. En rectifiant la première partie à feu nu, l'anhydride acétique est récupéré en majeure partie. Les autres fractions fournissent 5 gr. d'un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à $87-89^\circ$ sous 12 mm., à 102° sous 22 mm., à $203-205^\circ$ sous la pression atmosphérique. Densité: $d_4^{20} = 1,0036$, $d_4^{25} = 0,9924$.

Le traitement des parties incristallisables de l'oxime conduit à un produit identique.

	C %	H %	N % (Kjeldahl)
Analyse : Trouvé	70,54	8,58	9,87
Calculé pour $C^8H^{11}ON$. . .	70,06	8,02	10,21

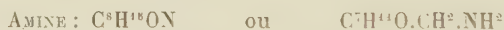
Saponification du nitrile. — La saponification du nitrile par l'acide sulfurique ne donne pas de bons résultats. J'ai essayé de saponifier ce nitrile par une solution aqueuse concentrée de baryte à l'ébullition et de doser l'ammoniaque dégagée en opérant dans un appareil d'Aubin. Malheureusement, du nitrile est entraîné, la saponification est très lente, il se dégage de l'ammoniaque durant des heures. La présence d'alcool facilitant le contact du nitrile et de l'alcali abrège de beaucoup la durée de cette opération. L'extraction de l'acide de la solution du sel de baryum est facile; on a un produit cristallisé que j'ai identifié par son point de fusion avec l'acide obtenu en oxydant l'aldéhyde dimère par l'oxyde d'argent (68° à 71°); par la perte de poids qu'il éprouve dans le vide sur l'acide sulfurique (trouvé, 10,54 %; calculé, 10,34 %); enfin par son titre acidimétrique en présence de phtaléine du phénol.

Action du nitrile sur les composés organo-magnésiens mixtes de M. GRIGNARD. — Cette laborieuse saponification explique la résistance de ce groupement nitrile à entrer en réaction et amène à conclure à un empêchement stérique vis-à-vis de certains réactifs.

Je dois mentionner encore un insuccès dans un essai de transformation de ce nitrile en iminoéther qui m'aurait permis de passer facilement à l'éther sel et à l'acide. Le produit s'est coloré en brun pendant l'opération; au bout de vingt-quatre heures, on n'avait pas de cristallisation. En laissant en contact quinze jours et en additionnant d'eau, on percevait encore l'odeur du nitrile.

BLAISE (1) a indiqué un procédé de transformation des nitriles en cétones au moyen des composés organomagnésiens. J'ai tenté d'appliquer cette réaction au nitrile, ce qui m'aurait permis d'obtenir les cétones correspondant aux alcools secondaires dérivés de l'aldéhyde $C^6H^{12}O^2$ et des mêmes composés organo-magnésiens; alcools secondaires trop fragiles pour que leur oxydation puisse être réalisée par l'acide chromique, cet agent attaquant la double liaison du noyau et amenant par suite une destruction complète de la molécule.

J'ai donc essayé de faire réagir le nitrile sur le bromure d'éthylmagnésium et sur l'iodure de méthylmagnésium: dans les deux cas, aucune réaction ne s'aperçoit en mélangeant les réactifs et, quelle que soit la durée du chauffage, après les traitements d'usage, on retrouve le nitrile presque inaltéré.



Hydrogénation de l'oxime par l'amalgame de sodium. — La réduction de l'oxime du dimère de l'aldéhyde crotonique a été effectuée suivant un procédé déjà donné par TIEMANN (2), SALKOWSKY (3).

5 gr. d'oxime en solution dans 30 cm³ d'alcool à 95° sont chauffés à 50°; on introduit alors peu à peu 158 gr. d'amalgame de sodium à 2,5 % en ayant soin de maintenir la liqueur constamment acide par des additions fréquentes d'acide acétique. Il est bon d'agiter le moins possible le ballon après chaque addition, de façon à empêcher une décomposition trop rapide et sans effet utile de l'amalgame. Au bout d'un certain temps, de l'acétate de sodium commence à cristalliser; on le dissout en ajoutant un peu d'alcool.

(1) BLAISE : *Comptes Rendus Acad. Sc.*, t. CXXXIII, p. 1217; 1901.

(2) TIEMANN : *D. Ch. G.*, t. XXII p. 3017; 1889.

(3) SALKOWSKY : *D. Ch. G.*, t. XXII, p. 2142; 1889.

Quand tout l'amalgame a été employé, on chauffe plus fortement. L'alcool est distillé en grande partie. Après addition d'un peu d'eau la distillation de l'alcool est continuée et le liquide dilué à 100 ou 300 cm³ en lavant le mercure. La solution acide est purifiée par un épuisement à l'éther, l'addition de soude précipite une base que l'on enlève également avec de l'éther. La solution étherée est réduite à un volume de 30 cm³ et desséché au moyen de potasse en plaques. Le rendement est trop faible pour qu'on puisse distiller la base.

Sa solution étherée est très alcaline au tournesol. Le méthylsénévol, le phénylsénévol, le carbanile, le sulfure de carbone, l'acide picrique se combinent à cette base, mais ne donnent que des produits huileux. Par contre, le chlorhydrate et le chloroplatinate sont cristallisés.

Chlorhydrate d'amine : $C^8H^{10}O \cdot CH^3 \cdot NH^2 \cdot HCl$. — Si on sature la solution étherée d'amine avec de l'éther anhydre saturé de gaz chlorhydrique, on obtient après évaporation de l'éther et séjour dans le vide des lamelles incolores, transparentes, très hygroscopiques, représentant le chlorhydrate.

	Cl %
Analyse : Trouvé	20,01
Calculé pour $C^8H^{10}ON \cdot HCl$	19,96

Chloroplatinate d'amine. — Le chlorure de platine donne avec le chlorhydrate précédent un chloroplatinate assez soluble dans l'eau. La concentration de la solution dans le vide donne des cristaux que l'on purifie par lavage à l'alcool à 60° et à l'éther, puis recristallisation dans l'eau sous une cloche à vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient ainsi des cristaux jaunes à contour hexagonal.

	Pt %	C %	H %
Analyse : Trouvé	28,34	27,58	4,81
Calculé pour $PtCl^4 \cdot 2HCl \cdot 2(C^8H^{10}NO)$.	28,17	27,74	4,62

3° Acétal de l'aldéhyde $C^8H^{10}O^2$.

La préparation de l'acétal a été tentée par la méthode de FISCHER (1). 30 gr. d'aldéhyde $C^8H^{10}O^2$ sont additionnés de 150 gr. d'alcool chlorhydrique (alcool absolu contenant 1 % d'acide chlorhydrique et abandonnés dans un flacon bouché à l'éméri pendant trois jours à l'obscurité. On ajoute ensuite deux volumes d'eau et 3 gr. 90 de bicarbonate de sodium pour saturer l'acide chlorhydrique. Le mélange est repris par

(1) E. FISCHER et GIEBE : *D. Ch. G.*, t. XXX, p. 3057 ; 1897.

l'éther, ce dernier est agité avec une solution de bicarbonate de sodium jusqu'à non-acidité, puis avec de l'eau pour enlever l'alcool ; après dessiccation sur du chlorure de calcium, la solution éthérée est distillée. On constate toujours la présence d'aldéhyde dans les têtes passant vers 88°, sous 17 mm. ; cet aldéhyde ne contient pas de chlore. La majeure partie bout plus haut ; une fraction importante passe entre 105-110° sous 17 mm. ; son analyse a donné les résultats suivants :

	C %	H %
Analyse : Trouvé	63,57	10,24
Calculé pour $C^{14}H^{16}O^4$. .	64,60	10,77
Calculé pour $C^{12}H^{12}O^3$. .	67,29	10,28

Ce qui montre la fixation probable d'une molécule d'alcool sur la liaison éthyénique de l'aldéhyde dimère. J'ai recherché de plus la présence possible d'aldéhyde inattaqué dans l'acétal obtenu en cherchant à faire sa semicarbazone dans des conditions évitant l'hydrolyse de l'acétal. Pour cela, les solutions aqueuses concentrées de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium étaient additionnées de l'acétal dissous dans trois parties d'alcool. Je n'ai eu aucune cristallisation, même au bout de trois jours. On pouvait donc conclure que le produit ne contient pas d'aldéhyde.

La fonction acétal est mise en évidence par l'hydrolyse du produit par l'acide chlorhydrique à 5 %. On opère à reflux dans un ballon à distiller ; il y a d'abord dissolution, puis coloration jaune avec formation d'huiles brunes se résinifiant comme dans la préparation de l'aldéhyde lui-même. On entraîne à la vapeur. Le distillat cède à l'éther l'aldéhyde qu'il contient (1 gr. 10 d'aldéhyde pour 5 cm³ d'acétal). L'aldéhyde obtenu a été transformé en semicarbazone dont le point de fusion 191-194° coïncide avec celui de la semicarbazone de l'aldéhyde dimère de l'aldéhyde crotonique.

Acétalisation par l'éther orthoformique. — J'ai eu recours à l'action de l'éther orthoformique.

On prend 40 gr. d'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ et 46 gr. 20 d'orthoformiate d'éthyle, soit 1 mol. 1 de ce dernier pour 1 mol. d'aldéhyde ; on ajoute 40 gr. d'alcool absolu et 1 gr. 20 de chlorhydrate d'ammoniaque sec pulvérisé. Le tout est chauffé trois heures à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Au bout de ce temps, on filtre et distille au bain-marie bouillant l'excès d'alcool et l'éther formique produit. Le résidu est additionné de 40 cm³ d'eau et épuisé deux fois avec 30 cm³ d'éther chaque fois. La solution éthérée est séchée sur le carbonate

de potassium, l'éther chassé au bain-marie et le résidu distillé dans le vide.

On obtient ainsi un liquide presque incolore, d'odeur agréable, rappelant le coing, bouillant à 107-112° sous 18 mm. après plusieurs rectifications, car des résines peu abondantes retiennent énergiquement l'acétal.

L'acétal de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^3$ décolore la solution sulfocarbonique de brome, réduit le permanganate de potassium en solution neutre ou en solution acide; $d_4^{20} = 0,9764$, $d_4^{25} = 0,9625$.

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	66,90	9,97
Calculé pour $C^8H^{12}O^3$. .	67,28	10,28

Essai d'hydrogénation de l'acétal de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^3$. — L'acétal de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^3$ avait été préparé dans le but de servir de matière première pour l'obtention de l'aldéhyde saturé. On pouvait espérer saturer sa liaison éthylenique sans toucher à la fonction aldéhydique bloquée et obtenir ainsi l'acétal saturé correspondant, dont l'hydrolyse aurait conduit à l'aldéhyde cherché. L'aldéhyde saturé aurait permis la préparation de nombreux dérivés formant une série différant de la précédente par deux atomes d'hydrogène en plus; série intéressante à comparer au point de vue des propriétés réfractométriques par exemple.

Cette méthode de transformation est due à FISCHER et HOFFA (1) qui l'ont indiquée à propos de la réduction de l'acétal cinnamique pour l'obtention de l'aldéhyde hydrocinnamique.

J'ai donc essayé sur 10 cm³ d'acétal l'hydrogénation au moyen de sodium (20 gr.) et de l'alcool absolu (120 cm³) bouillant, dans les conditions indiquées par les auteurs.

Au début, le liquide devient brun foncé pour redevenir jaune au bout de quelque temps. On est obligé d'ajouter de l'alcool au cours de l'opération pour permettre la dissolution de l'éthylate qui empêche l'attaque du sodium malgré l'élévation de température.

On distille l'alcool sous pression réduite. Après addition d'eau, il se sépare deux couches; on décante la couche supérieure que l'on dessèche sur du sulfate de sodium anhydre. La couche sous-jacente est épuisée à l'éther et celui-ci mis en contact avec du chlorure de calcium pour

(1) E. FISCHER et HOFFA : *D. Chem. G.*, t. XXXI, p. 1991; 1898.

enlever l'alcool. Les deux liquides sont réunis, l'éther évaporé et le résidu distillé dans le vide. Il passe à 113-115° sous 19 mm.

Le liquide obtenu, examiné au réfractomètre, n'accuse pas de variations sensibles avec l'acétal primitif. De plus, l'hydrolyse de l'acétal effectuée en chauffant avec 50 parties d'acide sulfurique à 3 % au réfrigérant ascendant dans une atmosphère d'acide carbonique donne l'aldéhyde qui, après entraînement à la vapeur d'eau, a été identifié avec l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ primitif.

Devant cet insuccès, j'ai eu recours sans plus de résultat à l'hydrogénation par l'hydrogène, en présence de noir de platine. Avec l'acétal additionné du quart de son poids de noir de platine et de son volume d'éther, je n'ai pas pu observer d'absorption sensible d'hydrogène, ce qui corrobore le résultat négatif précédent.

Les produits obtenus dans les deux cas décolorent la solution sulfocarbonique de brome, comme l'acétal $C^{12}H^{22}O^2$ primitif.

L'analyse du produit n'accuse d'ailleurs pas de variation dans le pourcentage en carbone qu'aurait modifié la saturation.

Si, au contraire, on cherche à réaliser l'hydrogénation de l'acétal par l'hydrogène en présence de nickel réduit, on obtient les mêmes produits que dans l'hydrogénation directe de l'aldéhyde par le même procédé. Quelle que soit la température à laquelle on opère (173° ou 110°), on constate une absorption d'hydrogène beaucoup plus grande que celle qui correspondrait à l'hydrogénation de la double liaison de l'acétal, et la fonction acétal n'est pas conservée.

4° et 5°. Action des dérivés organo-magnésiens mixtes sur l'aldéhyde dimère de l'aldéhyde crotonique.

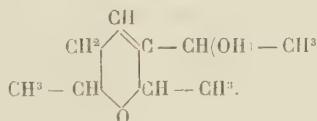
a) ALCOOLS SECONDAIRES $C^8H^{10}O$.CHOH.R ET OXYCARBURES ÉTHYLÉNIQUES CORRESPONDANTS.

L'aldéhyde $C^8H^{10}O^2$ possède deux atomes d'oxygène. Pour établir les fonctions de ces deux atomes, M. DELÉPINE s'était adressé à l'action des dérivés organomagnésiens de M. GRIGNARD. Dans ses recherches avec l'iodure de magnésium-éthyle, il avait préparé l'alcool $C^{10}H^{18}O^2$ ou $C^8H^{10}O$.CHOH.CH₂.CH₃, l'oxycarbure correspondant $C^8H^{10}O$.CH = CH.CH₃ et l'éther acétique de l'alcool, mais il n'avait obtenu que l'oxycarbure à l'état pur.

Des propriétés de ces corps, il avait cependant conclu que l'aldéhyde contient son second atome d'oxygène sous forme d'éther oxyde, car il reste intact au cours des réactions.

Comme il s'agissait là d'une donnée importante pour la constitution dudit aldéhyde, j'ai repris ces expériences sur une plus grande échelle et ai étendu la série des nouveaux alcools en utilisant des homologues de l'iodure magnésium-éthyle. De plus, comme M. DELÉPINE avait obtenu accidentellement son oxycarbure sans préciser les circonstances de sa production, j'ai cherché les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir à volonté l'alcool ou le carbure éthylénique correspondant. En examinant la quantité de réactif organomagnésien utilisée dans les réactions, on peut même en tirer des arguments pour l'existence d'une fonction éther-oxyde. En effet, si ce second atome d'oxygène était alcoolique, il réagirait de suite avec le dérivé organo-magnésien $R.MgX$ en donnant le carbure d'hydrogène saturé correspondant RH et il n'y aurait d'alcool secondaire engendré qu'après cette destruction. Or, avec 1 mol. 1/4 d'organomagnésien seulement, on a production de plus de la moitié de l'alcool prévu; le second atome ne réagit donc pas, il est oxydique.

ALCOOL SECONDAIRE, $C^9H^{16}O^2$ ou $C^7H^{14}O.CHOH.CH^3$:



Cet alcool a été préparé en faisant réagir à la température ordinaire 28 gr. d'aldéhyde (1 mol.) diluée de son volume d'éther sur une solution étherée d'iodure de magnésium-méthyle (1 mol. 1/4) provenant de 6 gr. de magnésium et de 36 gr. d'iodure de méthyle. La réaction est vive : on la termine par un chauffage de dix minutes. On traite ensuite comme d'habitude, en diminuant le plus possible l'échauffement au moment de la dissolution de la magnésie dans l'acide sulfurique; on obtient 21 gr. d'un liquide presque incolore bouillant à 107-109 sous 14 mm., d'odeur agréable très prononcée; $d_4^{20} = 1,0144$, $d_4^{15} = 1,0098$.

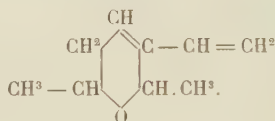
	C %	H %
Analyse : Trouvé	68,70	10,39
Calculé pour $C^9H^{16}O^2$. .	68,58	10,25

L'action du carbanile ne donne pas d'uréthane, mais de la diphénylurée, par suite de la déshydratation du produit.

Ether acétique. $C^{11}H^{18}O^3$ ou $C^7H^{11}O$. $CH(CO^2CH^3).CH^3$. — L'éther acétique a été obtenu en chauffant à l'ébullition 10 gr. d'alcool avec 30 gr. d'anhydride acétique et 2 gr. d'acétate de sodium fondu pendant six heures. On a obtenu 8 gr. d'un liquide légèrement jaunâtre, d'odeur agréable, de saveur amère et résineuse, bouillant à 109-112° sous 15 mm. $d_4^{20} = 1,0243$. $d_4^{30} = 1,0068$.

Saponification. Acide acétique trouvé	31,42 %	31,24 %
Calculé pour $C^{11}H^{18}O^3$	31,25	
	C %	H %
Analyse: Trouvé	66,94	8,27
Calculé pour $C^{11}H^{18}O^3$	67,34	8,16

Oxycarbure. $C^9H^{14}O$ ou $C^7H^{11}O$. $CH = CH^2$:

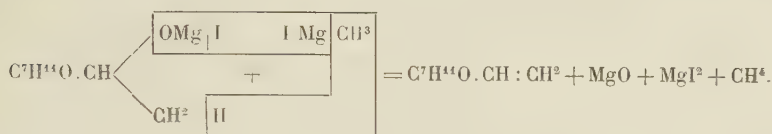


La rectification de l'alcool $C^9H^{16}O^2$ à feu nu est impossible; elle se produit avec un crépitement continu, par suite de la déshydratation de l'alcool. La déshydratation au bain d'huile commence lorsque le bain est à 170°, mais l'opération ne marche d'une façon régulière que lorsque le thermomètre intérieur marque 190°; il distille un liquide se séparant en deux couches; un peu d'alcool est entraîné sans décomposition, mais on peut le séparer du carbure par une rectification appropriée. L'oxycarbure bout à 168° et est manifestement plus odorant que l'alcool.

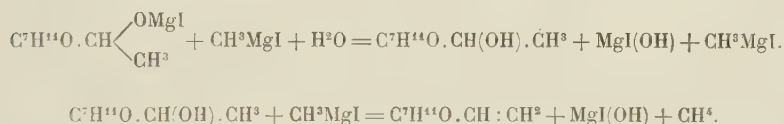
Il est préférable de chercher à produire directement cet oxycarbure au cours de la réaction de l'aldéhyde sur l'iodure de magnésium-méthyle.

Il m'a semblé naturel de penser qu'un excès de dérivé organomagnésien produirait l'action déshydratante désirée. Les composés organomagnésiens, en se décomposant par l'eau en carbures et $MgI.OH$, sont susceptibles d'emprunter l'eau nécessaire à leur décomposition à des combinaisons plus complexes. On peut émettre l'hypothèse qu'une deuxième molécule d'iodure de magnésium-méthyle réagisse sur la combinaison complexe issue de l'union de l'aldéhyde avec une pre-

mière molécule du dérivé organo-magnésien. Il en résulterait le carbure éthylénique, de la magnésie, de l'iodure de magnésium et du méthane :



Une deuxième façon d'interpréter la formation du carbure éthylénique consiste à admettre qu'au moment de la décomposition par l'eau en quantité insuffisante, ce soit la combinaison complexe qui réagisse la première en donnant l'alcool secondaire auquel le composé organomagnésien en excès emprunterait l'eau pour sa décomposition :



Si l'on fait réagir l'iodure de méthyle-magnésium dans la proportion de 2 mol. 1/2 pour 1 mol. d'aldéhyde, et qu'après avoir chauffé pendant une demi-heure on décompose par l'eau de fusion d'un morceau de glace, on obtient un mélange de carbure et d'alcool dont le poids est égal à celui de l'aldéhyde employé.

Par distillation fractionnée dans le vide, il est possible d'isoler un quart de mélange total qui représente le carbure $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}.\text{CH}:\text{CH}^2$. Après plusieurs rectifications dans le vide, on a un liquide incolore, très mobile, réfringent, doué d'une odeur forte, pénétrante, agréable, d'une saveur spéciale, chaude, camphrée et menthée à la fois, différente de celle de son homologue supérieur.

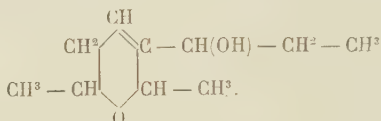
Il bout à $59\ 63^\circ$ sous 18 mm. : sa densité $d_4^0 = 0,9200$ $d_4^{25} = 0,8983$.

La densité de ce corps est, comme il convient, bien inférieure à celle de l'alcool dont il est issu; de plus, il se distingue, par sa mobilité, de l'alcool qui est très visqueux.

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	78,05	10,24
Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}.$. .	78,26	10,14

L'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium, le laisse presque inaltéré ; l'oxygène qu'il contient est donc bien oxydique.

ALCOOL SECONDAIRE $C^{10}H^{18}O^3$ ou $C^7H^{14}O \cdot CH(OH) \cdot CH^2 \cdot CH^3$:



30 gr. d'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ traités par l'iodure d'éthyle-magnésium (1 mol. 1/4 pour 1 mol. d'aldéhyde) ont donné, après les traitements habituels, 30 gr. d'alcool secondaire. On obtient ainsi un liquide épais, légèrement jaunâtre, d'odeur agréable, bouillant à 125-130° sous 21 mm. $d_4^{20} = 1,0004$, $d_4^{17} = 0,9987$.

Pour éviter la formation du carbure correspondant, on a eu soin de n'employer que la quantité de composé d'organomagnésien strictement nécessaire à la transformation ; après l'addition d'aldéhyde, on a maintenu l'ébullition pendant quelques minutes pour terminer la réaction. Enfin, la solution étherée contenant le produit de la réaction a été agitée avec du bisulfite de sodium pour enlever l'aldéhyde qui pourrait ne pas avoir réagi.

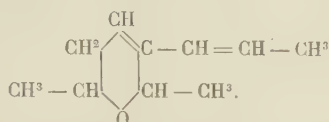
	C %	H %
Analyse : Trouvé	70,47	40,88
Calculé pour $C^{10}H^{18}O^2$. .	70,58	40,58

Ether acétique $C^{12}H^{20}O^3$ ou $C^7H^{14}O \cdot CH(CO^2CH^3)C^2H^5$. — L'alcool $C^{10}H^{18}O^2$ est aisément transformé en éther acétique par ébullition pendant six heures avec trois fois son poids d'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium. L'éther obtenu est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable, bouillant à 139-130° sous 23 mm., de densité $d_4^{20} = 1,0168$, $d_4^{17} = 0,9992$.

Saponification. Acide acétique trouvé	28,24 %
Calculé pour $C^{12}H^{20}O^3$. .	28,30

	C %	H %
Analyse : Trouvé	67,80	9,64
Calculé pour $C^{12}H^{20}O^3$. .	67,92	9,48

Oxycarbure $C^{10}H^{16}O$ ou $C^7H^{11}O.CH=CH-CH^3$.



Ce corps, qui se forme difficilement quand on soumet l'alcool secondaire correspondant à l'action des déshydratants tels que l'acide oxalique desséché ou le bisulfate de potassium, avait été obtenu accidentellement par M. DELÉPINE dans une préparation d'alcool secondaire. J'ai pu l'obtenir de nouveau en employant un excès d'organomagnésien et en prolongeant le contact pendant plusieurs jours avant de décomposer par l'eau. On voit donc que, selon les conditions expérimentales, on peut obtenir à volonté, soit l'alcool, soit le carbure, soit un mélange des deux.

L'oxycarbure est un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur forte, menthée et anisée, de saveur spéciale sucrée comparable à celle de l'essence d'anis. Il bout à $82-84^\circ$ sous 18 mm.; sa densité est $d_4^{20} = 0,9206$, $d_4^{17} = 0,9067$. Il résiste à l'acétylation.

ALCOOL SECONDAIRE $C^{11}H^{20}O^2$ ou $C^7H^{11}O.CHOH.C^5H^7$ iso. — Il a été préparé en faisant réagir 35 gr. d'aldéhyde $C^8H^{12}O^3$ sur le bromure d'isopropylmagnésium (1 mol. 2/3, provenant de 10 gr. de magnésium et de 50 gr. de bromure d'isopropyle.

Après les traitements d'usage et un lavage au bisulfite de sodium, il a été obtenu 32 gr. d'un liquide épais, légèrement jaunâtre, bouillant à $131-137^\circ$ sous 22 mm. Après rectification, il bout à $118-125^\circ$ sous 14 mm.; $d_4^{20} = 1,0022$, $d_4^{17} = 0,9770$.

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	71,57	11,01
Calculé pour $C^{11}H^{20}O^2$. .	71,68	10,95

Ether acétique $C^{13}H^{22}O^3$ ou $C^7H^{11}O.CH(CO^2CH^3)C^5H^7$ iso. — Obtenu au moyen de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium; 10 gr. d'alcool ont donné 8 gr. d'éther acétique. C'est un liquide plus mobile que l'alcool, d'odeur agréable, bouillant à $119-122^\circ$ sous 13 mm.; $d_4^{20} = 0,9974$, $d_4^{17} = 0,9827$.

Saponification. Acide acétique trouvé	26,68	%
Calculé pour C ¹² H ²² O ³	26,53	%
	C %	H %
Analyse : Trouvé.	68,92	9,93
Calculé pour C ¹² H ²² O ³	68,98	9,80

ALCOOL SECONDAIRE $C^{12}H^{22}O^2$ ou $C^7H^{11}O.CHOH.C^4H^6$ iso. — Il a été obtenu en faisant réagir 35 gr. d'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ (1 mol.) sur le bromure d'isobutyle-magnésium (1 mol. 1/3) provenant de 17 gr. de magnésium et de 100 gr. de bromure d'isobutyle. Cette opération a donné 36 gr. d'un liquide très sirupeux bouillant à 127-133° sous 13 mm. ; $d_4^0 = 0,9729$, $d_4^{16} = 0,9619$.

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	72,51	11,25
Calculé pour $C^{12}H^{22}O^2$. .	72,66	11,19

Ether acétique $C^{14}H^{21}O^3$ ou $C^7H^{11}O.CH(CO^2CH^3)$. C^4H^6 iso. — L'éther acétique obtenu par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium est un liquide plus mobile que l'alcool, d'odeur forte, bouillant à 130-132° sous 14 mm. : $d_4^0 = 0,9818$, $d_4^{17} = 0,9680$.

Saponification. Acide acétique trouvé.	24,58 %
Calculé pour $C^{14}H^{21}O^3$. .	24,98

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	69,63	10,21
Calculé pour $C^{14}H^{21}O^3$. .	69,94	10,07

ALCOOL SECONDAIRE $C^{13}H^{23}O^2$ ou $C^7H^{11}O.CHOH.C^5H^{11}$ iso. — Il a été préparé en faisant réagir 35 gr. d'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ (1 mol.) sur le bromure d'isoamylemagnésium (2 mol.) provenant de 12 gr. de magnésium et de 76 gr. de bromure d'isoamyle. Ces quantités ont donné après les traitements habituels 45 gr. d'un liquide très visqueux, d'odeur forte, bouillant à 144-150° sous 15 mm. ; $d_4^0 = 0,9678$, $d_4^{13} = 0,9543$.

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	73,40	11,46
Calculé pour $C^{13}H^{23}O^2$. .	73,52	11,40

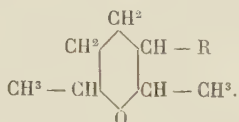
Ether acétique $C^{15}H^{26}O^3$ ou $C^7H^{11}O.CH(CO^2CH^3)$ C^5H^{11} iso. — L'alcool ci-dessus donne par l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium, un liquide d'odeur forte, caractéristique, plus mobile que l'alcool correspondant, bouillant à 143-145° sous 13 mm. : $d_4^0 = 0,9716$, $d_4^{17} = 0,9592$.

Saponification. Acide acétique trouvé.	23,62 %
Calculé pour $C^{15}H^{26}O^3$. .	23,60

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	70,9	10,42
Calculé pour $C^{15}H^{26}O^3$. .	70,81	10,31

b) OXYCARBURES SATURÉS DÉRIVÉS DE L'ALDÉHYDE $C^8H^{12}O^2$.

Oxypentanes :



Etant donné le squelette de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$, on pouvait espérer arriver à la saturation de la double liaison du noyau hétérocyclique dans les dérivés tels que les alcools secondaires ou les carbures éthyléniques correspondants et obtenir des alcools ou des carbures du noyau hétérocyclique saturé.

J'ai eu encore recours pour cette opération à la méthode d'hydrogénation catalytique de MM. SABATIER et SENDERENS. Mais malheureusement, cette méthode qui présente une si grande généralité dans les cas des fonctions simples, a fourni des résultats plus complexes qu'à l'ordinaire par suite de déshydratations venant altérer le caractère fonctionnel des produits primordiaux.

Ainsi, en soumettant à l'hydrogénation par l'hydrogène en présence de nickel réduit un oxycarbure éthylénique et un alcool secondaire, j'ai obtenu dans les deux cas un oxycarbure saturé. Le résultat donné par le carbure est rationnel, les carbures s'hydrogénant facilement dans les conditions expérimentales choisies. Par contre, les résultats obtenus avec l'alcool secondaire m'ont plutôt déçu : j'espérais saturer la double liaison et avoir une autre série d'alcools qu'il eût été intéressant de mettre en parallèle avec les alcools primitifs ; en outre, j'aurais tenté la préparation par déshydratation d'une nouvelle série de carbures-oxydes différant par deux atomes d'hydrogène en plus des carbures-oxydes déjà étudiés, c'est-à-dire saturés dans le noyau, avec une liaison éthylénique dans la chaîne latérale ; mais l'hydrogénation de l'alcool secondaire s'est effectuée avec une déshydratation concomitante, si bien que je suis arrivé au même produit que dans le cas de l'hydrogénation du carbure-oxyde. L'opération présentait cependant un avantage puisqu'elle évitait une manipulation désastreuse, la préparation de l'oxycarbure éthylénique en partant de l'alcool.

En présence de ce résultat, je pensai à utiliser un artifice qui avait réussi à M. DARZENS, c'est-à-dire à employer l'éther acétique de l'alcool au lieu de l'alcool lui-même.

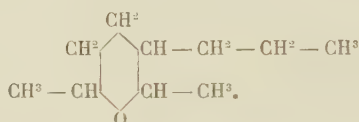
M. DARZENS (1) a donné un procédé de préparation des acides saturés en partant des acides non saturés consistant à soumettre à l'hydrogénation catalytique en présence de nickel, les éthers de ces acides; la fonction-éther n'est pas touchée. Exemple : L'éther éthylique de l'acide cœnanthylidène-acétique $C^6H^{13} - CH^2 - CH = CH - CO^2H$ donne du pèlar-gonate d'éthyle.

Le problème que j'envisageais était du même ordre; j'espérais, en opérant avec un éther-sel dans lequel la double liaison serait dans la molécule de l'alcool au lieu d'être dans la molécule de l'acide, obtenir également l'éther-sel saturé. La saponification de ce dernier m'aurait donné les alcools cherchés.

Le résultat n'a pas été celui que j'attendais: dans ce cas encore, j'ai obtenu l'oxycarbure saturé avec mise en liberté corrélatrice de la presque totalité de l'acide acétique.

En présence de ces résultats, je n'ai pas cherché à multiplier les essais. Voici les détails expérimentaux relatifs aux recherches effectuées :

CARBURE OXYDE $C^{10}H^{20}O$ ou $C^7H^{13}O.CH^2 - CH^2 - CH^3$:



Hydrogénation de l'oxycarbure $C^7H^{13}O.CH = CH - CH^3$. — Sur du nickel affaibli, on fait passer de l'hydrogène durant une journée à la température de 230° . On effectue ensuite la réduction du carbure à la température de 170° ; on constate une absorption d'hydrogène très rapide et très régulière.

La saturation de l'hydrogène entraîne aussitôt des modifications perceptibles des propriétés du carbure.

Avant le passage, le composé non saturé possède une odeur douce et anisée; après, il possède une odeur de menthe, pénétrante, agreable. Avant le passage, il se colore légèrement en jaune avec le temps, il réduit le permanganate en solution neutre, alcaline ou acide (SO^2H^2) très rapidement; après, il reste indéfiniment incolore. Il ne réduit plus le permanganate de potassium, quelle que soit la réaction du liquide.

Le carbure $C^{10}H^{20}O$ fixe le brome, puis donne naissance à un dégagement abondant d'acide bromhydrique, tandis que le carbure-oxyde saturé ne décolore pas la solution sulfocarbonique de brome.

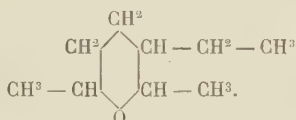
(1) G. DARZENS : C. R. Acad. Sc., t. CXLIV, 329; 1907.

Le carbure ainsi obtenu est un liquide incolore, très mobile, d'odeur agréable, menthée, bouillant à 179-180° à la pression ordinaire de densité; $d_4^0 = 0,8919$, $d_4^{17} = 0,8890$.

Sa composition répond bien à celle d'un éther-oxyde de glycol saturé, soit $C^{10}H^{20}O$.

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	77,05	12,93
Calculé pour $C^{10}H^{20}O$. .	76,92	12,82

CARBURE OXYDE $C^9H^{18}O$ ou $C^7H^{13}O.CH^2-CH^3$:



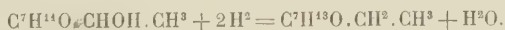
Hydrogénation de l'alcool secondaire $C^9H^{16}O^s$ ou $C^7H^{14}O.CH(OH).CH^3$.

— L'alcool secondaire est soumis à l'hydrogénation dans les mêmes conditions que l'oxycarbure précédent, à la température de 170°. On observe une absorption régulière d'hydrogène et une déshydratation corrélative. A la sortie du tube dans lequel se fait l'hydrogénation, le liquide est constitué par deux couches, une très mobile, très odorante, formée par le carbure, et une couche aqueuse inférieure que l'on sépare. On sèche sur du sulfate de sodium anhydre et on distille.

L'oxycarbure $C^9H^{16}O$ est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable, menthée, bouillant à 65° sous 24^{mm}; $d_4^0 = 0,9006$, $d_4^{16} = 0,8866$.

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	76,00	12,50
Calculé pour $C^9H^{16}O$. .	76,03	12,67

L'équation de la réaction est donc :



Hydrogénation de l'éther acétique de l'alcool secondaire $C^7H^{14}O.CH(OH).CH^3$. — J'ai fait passer cet éther acétique entraîné par un courant d'hydrogène sur du nickel réduit porté à la température de 175°.

Le produit, à la sortie du tube, s'écoule incolore et présente une forte odeur d'acide acétique. On le lave plusieurs fois à l'eau de façon à le pri-

Le furfurol se trouvant dans le commerce à un prix abordable, il était intéressant de voir comment ses dérivés se comporteraient et s'ils conduiraient, comme les dérivés de l'oxypentène, à des carbures dérivés du tétrahydrofurfurane, c'est-à-dire de l'oxybutane. A la vérité, le cas avait été résolu pour le furfurol lui-même par PADOA et PONTI (1); ils obtinrent :

- 1° L' α méthylfurfurane mélangé de méthyllétrahydrofurfurane;
- 2° Le tétrahydro- α -méthylfurfurane;
- 3° La méthylpropylcétone;
- 4° Le pentanol-2.

Je me suis alors adressé à l'un des alcools secondaires qui peuvent dériver du furfurol. L'alcool éthylé avait été déjà préparé par A. PAWLINOFF et G. WAGNER (2) au moyen du furfurol et du zinc-éthyle à une époque où les composés de M. GRIGNARD étaient inconnus. Je me suis assuré que ces composés permettaient de le préparer avec la même facilité que l'alcool isoamylé que M. GRIGNARD (3) lui-même avait compris dans les recherches qui établirent sa méthode.

Alcool $C^4H^{10}O^2$ ou *furfuryléthylcarbinol* $C^4H^9O.CHOH C^2H^5$. — Pour obtenir cet alcool, on fait réagir 50 gr. de furfurol (1 mol.) dilués de leur volume d'éther sur une solution étherée de bromure d'éthyle-magnésium (1 mol. 1/2) provenant de 17 gr. 40 de magnésium et 86 gr. de bromure d'éthyle. La réaction est vive. Après les traitements habituels, on obtient 63 gr. d'un liquide incolore, légèrement sirupeux, d'une odeur très faible, bouillant à 89-90° sous 22 mm., ou 79-80° sous 16 mm.; $d_4^{20} = 1,0628$, $d_4^{15} = 1,0452$.

	C %	H %
Analyse : Trouvé	66,68	8,05
Calculé pour $C^4H^{10}O^2$. .	66,66	7,93

L'emploi d'un excès de dérivé organomagnésien (2 molécules à 2 mol. 1/2) dans le but de provoquer la formation du carbure de déshydratation, n'a pas conduit au résultat désiré; on n'obtient encore que l'alcool secondaire.

La transformation de cet alcool en phényluréthane et en sulfophényluréthane a échoué, de même que l'obtention de son éther acétique.

- (1) PADOA et PONTI : *Atti rend. Accad. Linc.* [2° sér.], t. XV, p. 610-615; 1906.
 (2) A. PAWLINOFF et G. WAGNER : *D. Ch. G.*, t. XVII, p. 1869; 1884.
 (3) V. GRIGNARD : *Ann. Chim. Phys.* [7° sér.], t. XXIV, p. 468; 1901.

MM. A. PAWLINOFF et G. WAGNER (1) avaient déjà mentionné l'impossibilité d'obtenir l'éther acétique de l'alcool $C^4H^4O.CHOH.C^2H^2$ par l'anhydride acétique.

L'acide acétique à froid, en présence de chlorure de calcium et d'une trace d'acide chlorhydrique, donne une coloration verte de plus en plus foncée, puis la prise en masse du mélange par suite de la transformation totale, en résines desquelles il est impossible de retirer quoi que ce soit par distillation.

Hydrogénation de l'éthylfurfurylcarbinol. — L'hydrogénation de cet alcool se réalise, si on le fait passer lentement (VI gouttes à la minute) à 175° , avec de l'hydrogène, sur du nickel réduit de l'oxyde au-dessous de 270° . Le liquide visqueux à peine odorant est transformé en un liquide mobile, complexe, d'une odeur forte et pénétrante, contenant des parties assez volatiles; il est bon de condenser le produit d'hydrogénation dans un récipient entouré de glace. 83 gr. d'alcool ont ainsi donné 75 gr. de liquide brut, y compris l'eau formée.

Ce produit est desséché sur du sulfate de sodium anhydre; on effectue un premier fractionnement dans le vide sous 40 mm.

Dans le but d'avoir une saturation complète, les fractions inférieures sont soumises de nouveau à l'hydrogénation à la température de 115° , les fractions supérieures sont traitées par l'hydrogène sur le nickel à la température primitive (175°).

Le mélange obtenu ne peut être rectifié à feu nu, car il se déshydrate avec formation de produits jaunâtres; on doit donc effectuer le fractionnement sous des pressions différentes. Finalement, on a les portions suivantes :

1° Eb. $127-130^\circ$ sous la pression atmosphérique; liquide mobile, d'une odeur menthée très agréable;

2° Eb. $140-150^\circ$ sous la pression atmosphérique; liquide également odorant;

3° Eb. $87-90^\circ$ sous 15 mm.; liquide visqueux, d'odeur très faible; produit principal de la réaction;

4° Eb. $110-120^\circ$ sous 15 mm.; fraction très sirupeuse, peu abondante, qui cristallise dans le réfrigérant et dont l'odeur, quoique faible, rappelle un peu celle des produits de tête.

C'est dans la fraction $120-130^\circ$ ou dans les portions voisines que je comptais trouver le propyloxybutane $C^4H^4O.C^3H^3$. Un grand nombre de combustions faites sur cette fraction ou sur les portions voisines

(1) A. PAWLINOFF et G. WAGNER : *D. Ch. G.*, t. XVII, p. 1869; 1884.

presque aussi importantes comme volume, bouillant par exemple entre 43-50° sous 38 mm., m'ont toujours donné un déficit en hydrogène.

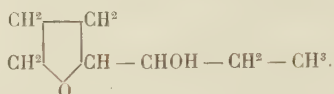
	C %	H %
Analyses I : Trouvé	73,21	10,39
— II : Trouvé	72,89	10,09
— III : Trouvé	73,03	10,22
— IV : Trouvé	73,29	10,11
Calculé pour $C^4H^7O.C^3H^7$. .	73,68	12,72
Calculé pour $C^4H^3O.C^3H^7$. .	76,36	9,99

On doit considérer cette fraction comme un mélange contenant principalement du propyloxybutane $C^4H^7O.C^3H^7$ et du propyloxybutadiène $C^4H^3O.C^3H^7$. L'action de l'acide chlorhydrique en tube scellé semble résinifier les produits non saturés et transforme probablement le propyloxybutane en dichlorure par ouverture du noyau furfuranique. 4 gr. 50 de ce produit, additionné de 5 volumes d'acide chlorhydrique pur D = 1,19, a été chauffé au bain-marie en tube scellé pendant trois heures. L'huile rouge-noirâtre très épaisse surnageant l'acide chlorhydrique est entraînée à la vapeur. Le liquide distillé possédant l'odeur du produit primitif est épuisé par l'éther. Après dessiccation et évaporation, celui-ci a abandonné quelques gouttes d'un liquide *chloré* bouillant à feu nu à 190-195°; ce point d'ébullition correspond vaguement à celui d'un composé dichloré de même teneur en carbone que les corps présumés. L'odeur du produit primitif pourrait s'expliquer par une saponification du dichlorure en glycol et par une cyclisation de ce dernier, au cours de l'entraînement par la vapeur d'eau.

Dipropylcétone. $C^4H^{10}O$. ou $C^3H^7.CO.C^3H^7$. — La fraction 140-150° donne, avec le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium, un précipité de semicarbazone fusible à 132°, après recristallisation; ce point de fusion correspond à la semicarbazone de la dipropylcétone. L'analyse confirme ce résultat; l'hydrogénation a donc provoqué l'ouverture de la chaîne.

	N %
Analyse de la semicarbazone : Trouvé	24,72
Calculé pour $C^4H^{10}ON^3$. .	24,55

Éthyltétrahydrofurfurylecarbinol $C^7H^{14}O^2$ ou $C^4H^7O.CHOH.C^2H^5$.



La fraction bouillant à 87-90° sous 15 mm. est constituée par un alcool résultant de la saturation du noyau furfurolique, alcool qui se distingue très aisément de l'alcool non saturé par l'absence de coloration verte sous l'influence d'une trace d'acide minéral et par la possibilité d'être aisément transformé en éther acétique.

L'éthyltétrahydrofurfurylecarbinol est un liquide incolore, légèrement sirupeux, d'odeur très faible, bouillant vers 94° sous 16 mm. de densité; $d_4^{20} = 1,0051$, $d_4^{30} = 0,9869$.

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	64,45	10,86
Calculé pour $C^7H^{14}O^2$. . .	64,61	10,76

Éther acétique $C^9H^{16}O^3$ ou $C^4H^7O.CH(CO^2CH^3).C^2H^5$. — L'éther acétique a été obtenu avec un excellent rendement par l'anhydride acétique en excès, en présence d'acétate de sodium. C'est un liquide incolore, plus mobile que l'alcool, d'une odeur faible, bouillant à 90-91° sous 12 mm. ; $d_4^{20} = 1,0334$, $d_4^{16} = 1,0149$.

Saponification. Acide acétique trouvé	34,91 %
Calculé pour $C^9H^{16}O^3$	34,85

Fraction 110-120° sous 15 mm. Cette fraction est en trop petite quantité pour qu'il soit possible d'en isoler un produit pur.

Il est vraisemblable que c'est un glycol $C^7H^{16}O^2$ qui résulterait de la permanence de la fonction alcool secondaire de l'alcool précédent et d'une autre fonction alcool créée au cours de l'hydrogénation aux dépens de la fonction oxydique. Son acétylation par l'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium, a fourni un éther dont la saponification conduit à des chiffres intermédiaires entre ceux d'un éther monoacétique de l'alcool précédent et d'un éther diacétique du glycol présumé.

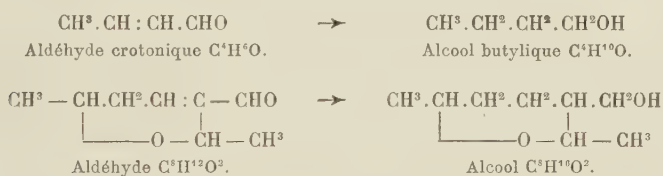
La formation des carbures de tête ainsi que celle de la dipropylcétone par ouverture de la chaîne sont des résultats en conformité avec ceux obtenus par PADOA et PONTI (1).

(1) PADOA et PONTI : *Atti. Ac. Linc.*, t. XV (2^e s.), p. 610-615; 1906.

II. — Hydrogénation catalytique de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$.

Les phénomènes catalytiques observés dans les chapitres précédents m'ont engagé à hydrogéner l'aldéhyde dimère $C^8H^{12}O^2$ par la méthode de SABATIER et SENDERENS, pour voir si cet aldéhyde donnerait à la fois l'aldéhyde $C^8H^{14}O^2$ et l'alcool saturé $C^8H^{16}O^2$. L'aldéhyde $C^8H^{14}O^2$ aurait été précieux pour l'obtention de toute une série de composés analogues à ceux dérivés de l'aldéhyde dimère $C^8H^{12}O^2$.

Je n'ai pas obtenu cet aldéhyde, mais seulement un alcool relativement saturé ayant, avec l'aldéhyde primitif, les mêmes relations que l'alcool butylique normal avec l'aldéhyde crotonique.



Là encore, on voit persister le chaînon oxygéné de l'aldéhyde primitif; la double liaison est simplement comblée. Dans d'autres chapitres, nous retrouverons des acides contenant toujours cet oxygène, de sorte que nous pouvons le considérer comme aussi permanent que celui des composés furfuraniques ou hydrofurfuraniques.

Hydrogénation de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$. — Comme dans les opérations précédentes, l'oxyde de nickel était réduit au-dessous de 260° . Étant donné le point d'ébullition de l'aldéhyde, j'ai fait la réduction à la température de 175° avec un écoulement assez lent (III à IV gouttes à la minute) pour ne pas encrasser le catalyseur. On observe les phénomènes suivants : tout à fait au commencement de l'opération, on perçoit une odeur d'éther de pétrole probablement due au terme ultime de l'hydrogénation; cette odeur ne tarde pas à faire place à une odeur menthée pénétrante, qui va s'affaiblissant beaucoup avec la durée du fonctionnement de l'appareil. De plus, le liquide qui s'écoule et qui était d'abord formé de deux parties, dont un peu d'eau à la partie inférieure et une couche très mobile au-dessus, devient peu à peu visqueux; lorsque la période de viscosité est atteinte, ce régime persiste; il correspond vraisemblablement à une phase d'hydrogénation régulière de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ en alcool $C^8H^{16}O^2$.

Malgré la réfrigération exercée à la sortie de l'appareil, je n'ai pu condenser le produit de tête; cela tient à sa vaporisation par l'excès d'hydrogène. Cependant, en faisant passer l'hydrogène en excès dans quelques centimètres cubes d'alcool absolu, ce liquide, additionné d'eau, donne un trouble blanchâtre très léger à odeur d'éther de pétrole.

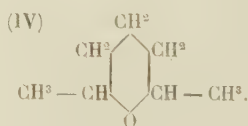
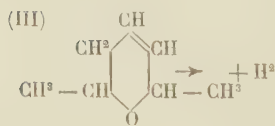
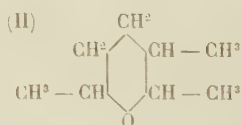
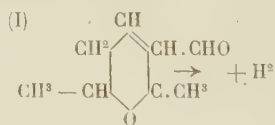
190 gr. d'aldéhyde $C^8H^{16}O^2$, traités dans ces conditions, ont donné leur poids de produit brut, y compris l'eau formée. Ce produit ne contient ni aldéhydes, ni cétones décelables par l'hydrazine ou la semicarbazide. Après en avoir séparé l'eau et l'avoir desséché sur du sulfate de sodium anhydre, je l'ai distillé en chauffant d'abord au bain d'huile jusqu'à 175° sous la pression atmosphérique, puis continuant sous pression réduite. On rectifie ensuite séparément les deux parties.

On peut isoler ainsi :

1^o Une fraction dont le point d'ébullition s'élève graduellement de 37 à 60° sous 18 mm.; elle passe surtout entre 55 et 60° ;

2^o Une fraction passant à $105-113^\circ$ sous 12 mm. constituant le produit principal de la réaction : c'est l'alcool $C^8H^{16}O$ résultant de la saturation de la double liaison du noyau hétérocyclique et de la transformation de la fonction aldéhyde en fonction alcool.

La composition de la première portion indique un mélange de composés à points d'ébullition, trop voisins pour qu'on puisse les séparer tout au moins avec la faible quantité de produit que j'ai eue à ma disposition. Cette portion est complexe. Elle contient, ainsi que le montrent les analyses ci-dessous, vraisemblablement un oxyde 2-6 de méthylheptane ou triméthyl 1.2.5-oxypentane $C^8H^{16}O$ (II) formé par la transformation du groupement CHO en CH^2 , après saturation de la double liaison; celui-ci est probablement accompagné des corps $C^8H^{14}O$ et $C^8H^{16}O$. Le premier $C^8H^{14}O$ (III) se formerait par suite du départ de CO sous l'influence du catalyseur; le second $C^8H^{16}O$ (IV) résulterait de l'hydrogénation du précédent.

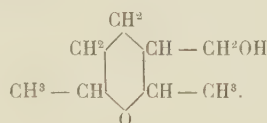


	TROUVÉ					CALCULÉ		
	Diverses fractions bouillant entre 55-60° sous 19 ^{mm}							
	I 58—59 sous 19 ^{mm}	II	III	IV	V Après nouvelle hydrogénation Éb. 145—150° sous la pression atmosphérique	pour C ⁸ H ¹⁶ O	pour C ⁷ H ¹² O	pour C ⁷ H ¹⁴ O
C° o. . .	74,11	74,22	73,87	74,31	74,17	75,00	75,00	73,68
H° o. . .	11,45	11,45	11,13	11,31	11,60	12,50	10,71	12,28

Une nouvelle hydrogénation de ces fractions sur le nickel ne modifie pas sensiblement la composition, ainsi que le montre l'analyse V.

On remarque donc que l'hydrogénation s'accompagne de phénomènes complexes, comme je l'ai déjà constaté dans le chapitre précédent, à propos d'un corps de structure analogue, l'éthylfurfurylcarbinol C⁴H⁸O.CHOH.C²H⁵.

Alcool C⁸H¹⁶O² ou C⁷H¹²O.CH²OH.



La fraction 105-113° sous 12 mm. est constituée, ainsi que je l'ai déjà dit, par l'alcool saturé; elle représente environ 80 % de l'aldéhyde employé. L'hydrogénation catalytique au nickel, suivant les principes de MM. SABATIER et SENDERENS, représente donc un moyen commode de préparation de l'alcool C⁸H¹⁶O². Celui-ci est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et les solvants organiques: $d_4^{20} = 1,0051$, $d_4^{30} = 0,9869$.

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	66,65	11,42
Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O ² . . .	66,66	11,41

Toutes les tentatives que j'ai faites pour obtenir avec l'alcool C⁸H¹⁶O² un dérivé cristallisé qui en permettrait l'identification, sont restées infructueuses. C'est ainsi que j'ai essayé successivement : le carbanile en

milieu éthéré ou pyridique, le phénylsénévol en présence de soude ou en suivant la méthode de ROSDESTWENSKI ⁽¹⁾, l'acétylation du sulfo-uréthane huileux obtenu dans les opérations précédentes, le chlorure de diphénylurée, le chlorure de phtalyle en présence de pyridine, l'anhydride phtalique selon la méthode de M. HALLER ⁽²⁾, la semicarbazide sur l'éther pyruvique selon la méthode de BOUVEAULT ⁽³⁾.

J'ai pu cependant obtenir assez aisément les éthers acétique benzoïque et chlorhydrique qui indiquent bien la fonction alcool.

Ether acétique $C^{10}H^{18}O^3$ ou $C^7H^{13}O \cdot CH^2.O \cdot COCH^3$. — On fait bouillir à reflux :

Alcool saturé	40 gr.
Acétate de sodium fondu	2
Anhydride acétique	30

pendant six heures. Après refroidissement, on agite avec de l'eau, on neutralise par du carbonate de sodium à 4/5, on extrait à l'éther et on distille dans le vide. On obtient ainsi 8 gr. d'un liquide incolore plus mobile que l'alcool, d'une saveur chaude, ensuite très légèrement sucrée, bouillant à 105-110° sous 14 mm. Il ne décolore pas la solution sulfocarbonique de brome; $d_4^{20} = 1,0179$, $d_4^{25} = 0,9967$.

Saponification. Acide acétique : Trouvé	I 32,66,	II 32,37
Calculé pour $C^{10}H^{18}O^3$		32,25

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	64,51	9,91
Calculé.	64,51	9,67

Ether benzoïque $C^{15}H^{20}O^3$ ou $C^7H^{13}O \cdot CH^2O \cdot CO \cdot C^6H^5$. — On chauffe à reflux au bain marie durant douze heures un mélange équimoléculaire d'alcool hydrogéné $C^{11}H^{14}O^2$ de chlorure de benzoyle et de pyridine. Au bout de ce temps, on traite par l'eau, on épuise par l'éther. Après traitement par l'acide chlorhydrique au 1/10 par l'eau, puis par le carbonate de sodium, on dessèche sur du chlorure de calcium. On distille l'éther au bain-marie, puis on continue la distillation dans le vide. On obtient

(1) ROSDESTWENSKI : *Journ. Soc. Phys. Chim. russe.* t. XL1, p. 4438 ; 1909.
 (2) A. HALLER : *C. R.*, t. CXXII, p. 865 ; 1896.
 (3) BOUVEAULT : *C. R.*, t. CXXXVIII, p. 984 ; 1904.

ainsi un liquide incolore, sirupeux, bouillant à 184-185° sous 17 mm.

Saponification. Acide benzoïque : Trouvé. 48,57%
Calculé pour $C^{15}H^{20}O^3$. . . 49,46

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	72,01	8,22
Calculé pour $C^{15}H^{20}O^3$. .	72,53	8,12

Ether chlorhydrique $C^8H^{15}O.Cl$ ou $C^7H^{13}O.ClH^2Cl$. — M. DARZENS (1) a indiqué un procédé pour substituer le chlore à un oxydyle alcoolique basé sur l'action du chlorure de thionyle en présence d'une base tertiaire. J'ai eu recours à cette méthode : on verse lentement une molécule de chlorure de thionyle dans le mélange équimoléculaire de l'alcool et de pyridine desséchée sur de l'anhydride phosphorique. Les premières gouttes de chlorure de thionyle déterminent un précipité blanc, devenant jaune-brunâtre, puis verdâtre en partie à la fin de l'opération. On observe un faible dégagement d'acide sulfureux. Après un séjour d'une demi-heure au bain-marie, la masse a pris une coloration très foncée; on la traite alors par l'eau, par l'acide chlorhydrique dilué, par l'eau encore, puis par le carbonate de sodium. Il reste finalement un liquide noirâtre d'odeur infecte, dont on facilite la séparation au moyen d'éther. Après dessiccation sur du chlorure de calcium et évaporation de l'éther, on distille sous pression réduite. Il passe un liquide incolore d'une odeur vaguement cambrée, bouillant à 82-83° sous 18 mm. : $d_4^{20} = 0,8991$ $d_4^{15} = 0,8884$.

	C %	H %	Cl %
Analyse : Trouvé	59,15	9,37	20,96
Calculé pour $C^8H^{15}OCl$. .	59,05	9,30	21,23

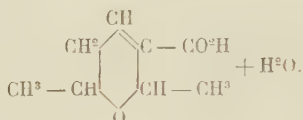
Le rendement est loin d'être quantitatif; il atteint à peine 30 % de l'alcool. Une autre opération effectuée en remplaçant le chauffage au bain-marie par un contact à froid de douze heures, n'a pas empêché l'altération du produit. Le mélange, en effet, se liquéfie assez rapidement en se colorant en vert foncé. Le rendement, dans ce cas, est très légèrement supérieur au précédent.

Action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool saturé. — L'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool $C^8H^{15}O^2$ a été tentée à plusieurs reprises dans différentes conditions, dans le but d'obtenir le chlorure correspondant ou encore dans l'espoir d'ouvrir le chaînon oxydique par l'éthérification du glycol dont il est l'anhydride.

(1) G. DARZENS : C. R., t. CLII, p. 1314; 1911.

L'alcool saturé, chauffé au bain-marie pendant quatre heures avec cinq volumes d'acide chlorhydrique concentré en tubes scellés, n'est pas complètement transformé en éther chlorhydrique. Au début, le mélange se dissout, puis se colore. Après chauffage, il se sépare une couche verdâtre qui, extraite à l'éther et distillée dans le vide, se montre constituée par un mélange d'éther chlorhydrique et d'alcool inattaqué (5% de Cl dans le produit brut distillé). L'éther chlorhydrique, traité dans les mêmes conditions par l'acide chlorhydrique concentré, s'altère légèrement sans formation de composé di ou trichloré.

III. — Dérivés de l'acide $\text{C}^{\text{H}^{12}}\text{O}^3$, H^2O ou $\text{C}^{\text{H}^{11}}\text{O}^3.\text{CO}^2\text{H} + \text{H}^2\text{O}$.



A l'aldéhyde dimère de l'aldéhyde crotonique correspond un acide solide $\text{C}^{\text{H}^{12}}\text{O}^3$ que M. DELÉPINE a préparé, mais dont il n'a décrit que le sel de baryum et l'éther éthylique, plus un dérivé obtenu par l'action de l'iode d'éthyle-magnésium sur ce dernier éther.

Comme j'avais en vue l'hydrogénation de cet acide, il m'a semblé qu'il serait intéressant d'en faire quelques nouveaux dérivés qui en permettent une identification plus complète.

J'ai été ainsi amené à faire les recherches qui suivent :

En premier lieu, je rappelle que pour la préparation de cet acide, quand on suit le procédé indiqué par MM. DELÉPINE et P. BONNET (1), il reste toujours, après séparation de l'acide cristallisé, une assez forte proportion de résidus huileux colorés; abandonnés pendant longtemps, ces résidus laissent cristalliser avec lenteur toujours le même acide. La présence possible de plusieurs isomères d'après la formule ci-dessus et d'un peu de résines, peut expliquer cette lenteur de cristallisation.

J'ai réussi à utiliser plus rapidement ces résidus en les laissant séjourner au bain-marie pendant plusieurs heures avec une petite quantité d'eau. Au moyen d'eau bouillante, on arrive aisément à séparer l'acide des résines qui se sont insolubilisées par la chaleur. Un autre moyen plus rapide consiste à distiller les résidus dans le vide, la presque

(1) MM. DELÉPINE et P. BONNET: *Bull. Soc. Chim.*, (4^e s.), t. V, p. 879; 1909.

totalité des résines reste adhérente au ballon dans lequel on effectue la distillation. L'acide pur bout à 148-150° sous 18 mm.

Sels. — Les sels de l'acide $C^8H^{12}O^3$ (diméthyl. 1.5 oxypentène-2.carbonique-2.) cristallisent difficilement. Les solutions aqueuses de sels de sodium et de baryum laissent de vrais vernis transparents en s'évaporant.

M. DELÉPINE a obtenu le sel de baryum $(C^8H^{11}O^3)_2Ba + 4 H^2O$ cristallisé au moyen de l'alcool absolu bouillant, ainsi que le sel d'argent $C^8H^{11}O^3Ag$.

En raison de la présence d'une double liaison éthylénique dans la formule de l'acide, j'ai préparé le sel de plomb pour voir s'il serait soluble dans l'éther comme ceux des acides éthyléniques.

L'acide $C^8H^{12}O^3$ est mis à digérer au bain-marie avec de l'oxyde de plomb en excès pendant deux heures en présence d'une petite quantité d'eau. Après filtration, l'oxyde de plomb en excès est précipité par un courant d'acide carbonique. On filtre de nouveau. L'évaporation à sec dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique donne des croûtes cristallines correspondant à la formule $(C^8H^{11}O^3)_2Pb$, insolubles dans l'éther.

	17.
Analys-e. Dosage à l'état de SO^4Pb :	Trouvé
	39,92 %
	Calculé
	40,23

Par l'acide chlorhydrique et l'éther, on régénère facilement l'acide $C^8H^{12}O^3$ du sel de plomb correspondant.

Ethers. — M. DELÉPINE (1) avait préparé l'éther éthylique par la méthode de MM. FISCHER et A. SPEIER (2), en partant d'acide à une molécule d'eau.

En employant l'acide déshydraté, on doit évidemment améliorer le rendement; 39 gr. d'acide déshydraté par un séjour de quarante-huit heures dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique m'ont donné, par la méthode de FISCHER et SPEIER, 30 gr. d'éther éthylique bouillant à 120° sous 24 mm. et 10 gr. d'acide régénéré; le rendement immédiat en éther est plus avantageux qu'avec l'acide hydraté.

Si l'on traite l'acide déshydraté dissous dans trois fois son poids d'alcool saturé par l'acide chlorhydrique dans de la glace, on a une éthérification complète, mais accompagnée de la formation de résines. On ne retrouve plus d'acide $C^8H^{12}O^3$ non transformé. L'éther obtenu ne contient pas de chlore; il ne s'est donc pas fixé d'acide chlorhydrique sur la double liaison.

(1) M. DELÉPINE : *Ann. Chim. et Phys.*, (8^e s.), t. XX, p. 389-417; 1910.

(2) E. FISCHER et A. SPEIER : *D. Chem. Ges.*, t. XXVIII, p. 3252; 1895.

L'éther éthylique est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable, spéciale, fruitée, bouillant à 107-109° sous 18 mm. ou 120° sous 24 mm. $d_0^{+4} = 1,0323$; $d_0^{+20} = 1,0140$. Saponifié, il régénère l'acide primitif.

Ether méthylique $C^2H^{14}O^3$ ou $C^7H^{11}O - CO^2CH^1$. — L'éther méthylique a été préparé suivant la méthode de FISCHER et SPEIER, au moyen d'alcool méthylique absolu contenant 5 % de gaz chlorhydrique. 35 gr. d'acide ont fourni 24 gr. d'éther méthylique. Dans les eaux alcalines, on a pu extraire 3 gr. d'acide inattaqué. L'éther méthylique est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable fruitée, bouillant à 103-107° sous 30 mm. ; $d_4^0 = 1,0225$, $d_4^{+17} = 1,0117$. Saponifié, il régénère l'acide primitif.

Saponification. Acide trouvé.	92,07 %
Calculé en $C^2H^{14}O^3$	91,76

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	63,17	8,40
Calculé pour $C^2H^{14}O^3$	63,40	8,29

Chlorure d'acide $C^2H^{11}O^3Cl$ ou $C^7H^{11}O.CO.Cl$. — L'acide déshydraté par un séjour de vingt-quatre heures dans le vide sulfurique est introduit dans un ballon de LADENBURG, dans lequel on effectuera la distillation. On y ajoute du chlorure de thionyle en excès. La dissolution de l'acide s'effectue à la température ordinaire, avec un dégagement gazeux abondant. Après avoir chauffé au bain-marie pendant une demi-heure, on distille sous pression réduite ; le chlorure de thionyle en excès disparaît dans la trompe ; ensuite, tout passe vers 100-102°, sous 25 mm.

Le chlorure d'acide obtenu est un liquide incolore provoquant les larmes, s'hydratant complètement dans l'eau, dans l'espace de vingt-quatre heures, en cristaux blancs identiques à l'acide $C^2H^{11}O^3$ primitif. Pendant sa préparation, il n'y a donc pas fixation d'acide chlorhydrique sur la double liaison.

Le dosage du chlore a été fait d'une part sur le produit lui-même par la chaux, et d'autre part en décomposant un poids connu de chlorure dans une solution aqueuse sodique $\frac{N}{10}$. Sur une partie aliquote, on déterminait l'abaissement du titre alcalimétrique de la solution en présence de phthaléine du phénol. Sur une autre portion aliquote, après neutralisation, on titrait volumétriquement le chlore par le nitrate d'argent en présence de chromate de potassium.

Ces trois procédés ont donné des résultats concordants : l'abaissement

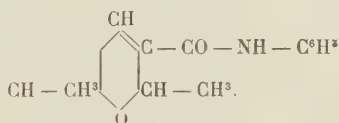
du titre alcalimétrique a été, selon la théorie, double de l'acide chlorhydrique mis en liberté.



		Cl %
Dosage de chlore par CaO :	Trouvé.	20,36
— — par volumétrie :	Trouvé.	20,62
	Calculé pour $C^8H^{11}O^2Cl$.	20,34

En suivant une technique indiquée par M. MOUREU (1) pour les dérivés de l'acide acrylique, le chlorure d'acide $C^8H^{11}O.Cl$ m'a permis de préparer deux corps cristallisés : l'anilide et l'amide.

Anilide $C^{14}H^{17}O^2N$ ou :

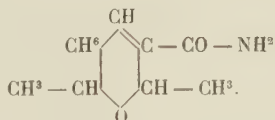


On fait une solution d'aniline dans l'éther anhydre que l'on refroidit à zéro dans la glace. On verse goutte à goutte dans cette solution le chlorure d'acide $C^8H^{11}O.CO.Cl$. dissous dans trois parties d'éther. Il se forme un précipité blanc. On traite par l'acide chlorhydrique dilué qui dissout l'aniline et le chlorhydrate d'aniline. La solution éthérée, évaporée, abandonne l'anilide sous forme de cristaux gras.

Par recristallisation dans la benzine bouillante, on obtient de petits prismes fondant à 119-120°.

	N %
Analyse : Azote trouvé %	6,10
Calculé pour $C^{14}H^{17}O^2N$	6,06

Amide $C^8H^{13}O^2N$ ou :



On sature de gaz ammoniac une solution benzénique de chlorure d'acide au 1/10 contenue dans un ballon soigneusement refroidi par la

(1) CH. MOUREU : Thèse de Doctorat ès-sciences, Paris, 1893. *Ann. Ch. et Phys.* (7^e s.), t. II, p. 175; 1894.

glace. Le gaz est desséché, d'abord sur de la chaux vive, puis sur de la potasse caustique concassée.

Le tube terminal conduisant le gaz dans la solution benzénique est suffisamment large pour que l'obstruction par le chlorhydrate d'ammoniaque formé dans la réaction ne soit pas possible. On évite une notable élévation de température en maintenant le courant lent et régulier. Lorsque l'odeur persistante d'ammoniaque remplace celle du chlorure d'acide, on arrête le courant gazeux. Le contenu du ballon est porté à l'ébullition et filtré. Par refroidissement, une partie de l'amide se dépose sous forme de petits cristaux très minces. Le chlorhydrate d'ammoniaque resté sur le filtre cède l'amide qu'il retient, par des lavages répétés à la benzine bouillante.

L'amide est purifiée par recristallisation dans la benzine bouillante.

L'amide $C^6H^{14}O.CO NH^2$ est inodore, soluble dans l'eau, l'alcool et la plupart des dissolvants usuels. Elle fond à 162° .

	N :
	—
Analyse : Trouvé	8,32
Calculé pour $C^6H^{14}O^2N$	8,82

Hydrogénation de l'acide $C^6H^{12}O^3$. — En raison de sa stabilité et de sa nature cristalline, l'acide $C^6H^{12}O^3$ devait être un terme de choix dans la série des dérivés de l'aldéhyde $C^6H^{12}O^2$ pour tenter la fixation de deux atomes d'hydrogène sur la double liaison.

J'ai tout d'abord essayé la réaction de l'amalgame de sodium en solution alcaline. Ce réactif permet la saturation de la double liaison de l'acide cinnamique ; néanmoins, il est sans action sur l'acide crotonique. Vis-à-vis de ce réactif hydrogénant, l'acide $C^6H^{12}O^3$ se comporte comme l'acide crotonique et reste inaltéré.

J'ai eu recours alors à des procédés d'hydrogénation plus énergiques : le sodium et l'alcool absolu bouillant, puis l'hydrogénation catalytique par l'hydrogène en présence de platine.

Hydrogénation de l'acide $C^6H^{12}O^3$ par le sodium et l'alcool absolu bouillant. — On dissout 5 gr. d'acide $C^6H^{12}O^3$ dans 150 cm³ d'alcool absolu ; on porte la solution à l'ébullition dans un appareil à reflux et on y ajoute peu à peu 10 gr. de sodium. Les dernières portions de sodium sont lentes à se dissoudre : on maintient l'ébullition aussi longtemps qu'il est nécessaire pour que la totalité du métal disparaisse. La masse pâteuse ainsi obtenue, diluée avec 250 cm³ d'eau et additionnée d'acide sulfurique $\frac{N}{2}$ pour la neutralisation, est épuisée à l'éther pour enlever les produits

neutres. Après avoir mis l'acide en liberté par une quantité suffisante d'acide sulfurique, on épuise à l'éther. Cette solution éthérée est lavée d'abord dans une solution concentrée de chlorure de calcium pour la priver d'alcool, ensuite avec de l'eau. Après dessiccation sur du chlorure de calcium et évaporation de l'éther au bain-marie, on distille dans le vide. Il passe vers 137° sous 11 mm. un liquide qui se solidifie partiellement. La partie solide, après recristallisation dans l'eau, fond à 67°; c'est l'acide primitif.

D'une manière générale, l'hydrogénation des composés éthyléniques, peu commode à réaliser par les méthodes anciennes, amalgame de sodium, sodium et alcool absolu, s'effectue, au contraire, facilement par les méthodes catalytiques, au nickel par exemple. Mais cette dernière méthode est inapplicable dans le cas où le composé ne peut résister à la température à laquelle il doit être soumis, ou encore dans le cas des acides qui, attaquant le nickel, empêchent ce dernier d'exercer son action.

Les travaux de WILLSTAETTER et MAYER⁽¹⁾ ont montré que la liaison éthylénique se laisse facilement réduire par l'hydrogène en présence de platine, que cette méthode est utile dans les cas où celle de MM. SABATIER et SENDERENS n'est pas applicable, et qu'elle se montre active lorsque la plupart des méthodes d'hydrogénation sont restées sans effet.

J'ai donc été amené naturellement à essayer cette méthode sur l'acide $C^*H^{12}O^3$. J'ai employé le mode opératoire indiqué ces derniers temps par LESPIEAU et VAVON⁽²⁾ pour l'hydrogénation de divers composés éthyléniques et acétyléniques. Le dispositif est des plus simples : on met l'acide en solution éthérée avec du noir de platine préparé selon la méthode de LOEW⁽³⁾ (réduction du chlorure de platine par le formol en milieu alcalin) dans un récipient agité mécaniquement et communiquant avec un gazomètre gradué contenant de l'hydrogène sous une pression sensiblement constante. Ce dispositif a l'avantage de permettre de suivre la réaction à chaque instant par une simple lecture.

L'absorption de l'hydrogène est très rapide au début, puis se ralentit à tel point que plusieurs heures d'agitation ne déterminent que le débit de quelques centimètres cubes d'hydrogène.

(1) WILLSTAETTER et MAYER : *D. Chem. G.*, t. XLI, p. 6; p. 2199; 1908.

(2) LESPIEAU et VAVON : *C. R.*, t. CXLVIII, p. 1333; 1909.

(3) O. LOEW : *D. chem. G.*, t. XXIII, p. 289; 1890.

Voici les chiffres obtenus dans une opération sur 20 gr. d'acide $C^8H^{12}O^3$:

Hydrogène absorbé dans la 1 ^{re} heure	1000 cm ³
— — — 2 ^e heure. . . .	750
— — — 3 ^e heure. . . .	500
— — — les 4 ^e et 5 ^e heures. .	500
— — — 6 ^e à 12 ^e heures .	150

Pour réaliser l'hydrogénation complète, les solutions éthérées étaient décantées sur du platine neuf et soumises à une nouvelle agitation dans une atmosphère d'hydrogène.

Finalement, les solutions éthérées ainsi obtenues étaient neutralisées par la soude en léger excès; la solution sodique lavée à l'éther était traitée par un acide et épuisée à l'éther. Après évaporation de l'éther au bain-marie, on effectuait la distillation dans le vide.

Acide $C^8H^{14}O^3$ ou $C^7H^{11}O.CO^2H$. — L'acide résultant de l'hydrogénation de l'acide $C^8H^{12}O^3$ est un liquide sirupeux, d'odeur faible particulière, de densité $d_4^{20} = 1,0233$, $d_4^{20} = 1,0140$, bouillant à 128-133° sous 18 mm. L'acide primitif bout à 148-150° sous la même pression.

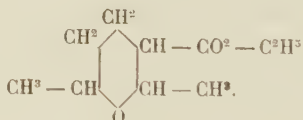
Le titrage acidimétrique par retour en présence de phthaléine du phénol attribue à l'acide un poids moléculaire voisin de la théorie.

Analyse. P. M. par acidimétrie. I (trouvé) . .	168
— — — II (trouvé) . .	165
— — — III (trouvé) . .	154
Poids moléculaire. Calculé pour $C^8H^{14}O^3$. . .	158,41

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	61,19	9,27
Calculé.	60,72	8,92

Son sel de baryum est très hygroscopique.

Ether éthylique $C^{10}H^{18}O^3$ ou $C^7H^{13}O.CO^2C^3H^5$.



L'hydrogénation de l'éther éthylique de l'acide par l'hydrogène en présence de platine est, comme celle de l'acide, assez difficile à obtenir d'une manière complète. La saponification des diverses portions de l'éther sel obtenu m'a indiqué la présence d'un peu d'acide $C^8H^{12}O^3$ primitif.

Aussi, pour avoir un produit pur, j'ai préféré appliquer la méthode de FISCHER et SPEIER à l'acide saturé $C^8H^{14}O^3$ en employant de l'alcool éthylique saturé d'acide chlorhydrique à refus. 46 gr. d'acide m'ont fourni 14 gr. d'éther brut. L'éther redistillé est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable; il bout à 102-106° sous 16 mm.; $d_4^{20} = 1,0103$, $d_4^{25} = 0,9868$.

Saponification. Acide trouvé.	85,10 %
Calculé en $C^8H^{14}O^3$	84,95

	C %	H %
Analyse : Trouvé.	64,27	9,72
Calculé pour $C^{10}H^{18}O^2$	64,46	9,74

CONCLUSIONS

I. — Après avoir étudié avec beaucoup de détails la préparation de l'aldéhyde crotonique et de son produit de condensation, l'aldéhyde dimère $C^8H^{12}O^2$, j'ai poursuivi de la même manière la préparation de l'acroléine et j'ai cherché à former des produits de condensation de ce dernier.

C'est ainsi que j'ai pu déceler dans les nombreux produits qu se forment dans la préparation de l'acroléine, un composé de nature aldéhydique issu de la condensation de trois molécules d'acroléine, avec élimination d'une molécule d'eau, composé dont j'ai décrit la semicarbazone, l'oxime et l'aldazine.

II. — J'ai montré que l'aldéhyde crotonique pouvait servir avantageusement à la préparation des corps saturés correspondants : aldéhyde et alcool butyliques. Chemin faisant, j'ai préparé la semicarbazone de l'aldéhyde crotonique, par réaction immédiate avec la solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide, ainsi que deux dérivés cristallisés pouvant servir à l'identification de l'aldéhyde et de l'alcool butyliques : la butylidène-uréthane et le phénylsulfocarbamate de butyle.

III. — En voulant préparer l'aldéhyde vinylacétique $CH^2:CH.CH^3.CHO$, j'ai obtenu son isomère, l'aldéhyde crotonique. Il est possible toutefois que j'ai eu entre les mains l'acétal de l'aldéhyde vinylacétique.

IV. — J'ai complété l'étude du dimère de l'aldéhyde crotonique en préparant sa phénylhydrazone, le nitrile dérivé de l'oxime, l'amine, l'acétal et les alcools secondaires méthylé, éthylé, isopropylé, isobutylé et isoamylé que l'on en dérive par l'action des composés organo-magnésiens ; les éthers acétiques de ces alcools ont été décrits.

V. — Dans la suite de mes recherches, j'ai eu très fréquemment recours à la méthode d'hydrogénation catalytique de MM. SABATIER et SENDERENS. Cette méthode m'a donné quelques résultats intéressants. C'est ainsi que dans le cas de certains alcools éthyléniques, j'ai pu constater une isomérisation, par suite du départ de deux atomes d'hydrogène de la fonction alcool et de leur fixation sur la double liaison voisine. A cette occasion, j'ai préparé quelques nouveaux alcools : le vinylisobutylcarbinol, l'isoamylpropyl-carbinol, le propénycyclohexylcarbinol, et obtenu les cétones et les carbures saturés correspondants.

VI. — Dans le cas des alcools secondaires de l'aldéhyde dimère, j'ai obtenu les oxycarbures saturés correspondants, quel que soit le terme soumis à l'hydrogénation : alcool secondaire ou éther acétique. Le diméthylvinylloxypentène, le diméthyléthylloxypentane, le diméthylpropyloxypentane, ont été les matières premières nouvelles ou les produits nouveaux obtenus dans ces circonstances.

Un alcool secondaire dérivé du furfural, d'une structure comparable à celle des alcools secondaires précédents soumis à la même hydrogénation catalytique, a conduit à l'alcool tétrahydrogéné correspondant. Ce changement de saturation se traduit par une assez curieuse propriété. Il a été impossible, jusqu'à ce jour, d'obtenir l'éther acétique de l'éthylfurfurylcarbinol ; véritable anomalie puisqu'on a obtenu aisément les éthers acétiques des homologues supérieurs propylfurfurylcarbinol, isoamylfurfurylcarbinol. Or, après saturation du noyau diéthylénique du furfural, l'éther acétique de l'alcool éthylé s'obtient avec la plus grande facilité.

La production de dipropylcétone indique que l'hydrogénation peut déterminer l'ouverture du noyau, fait également constaté par PADOA et PONTI avec le furfural.

VII. — Enfin, la même méthode catalytique au nickel permet d'obtenir en partant de l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$ dimère de l'aldéhyde crotonique, l'alcool saturé correspondant $C^8H^{16}O^2$ dont j'ai décrit les éthers acétique, benzoïque et chlorhydrique.

Je ferai remarquer que la méthode de MM. SABATIER et SENDERENS, qui donne des résultats d'une belle simplicité pour les corps types, devient d'une application plus délicate lorsqu'on s'adresse à des molécules un peu compliquées.

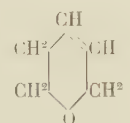
C'est ainsi que, quel que soit le composé auquel je me sois adressé, la méthode de MM. SABATIER et SENDERENS m'a toujours donné plusieurs corps. En effet, dans le cas des molécules complexes, les réactions para-

sites : déshydratation, départ d'oxyde de carbone, rupture des noyaux hétérocycliques, déshydrogénation ou hydrogénation des fragments dus à la rupture de la molécule, trouvant là un excellent terrain pour exercer leur action au point de masquer la réaction principale.

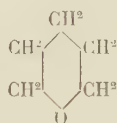
VIII. — La méthode d'hydrogénation au platine peut alors présenter des avantages ; et c'est pourquoi je me suis adressé à elle pour l'hydrogénation de l'acide $C^8H^{12}O^3$; le résultat encourageant que j'ai obtenu me fait espérer qu'il sera possible d'obtenir avec le platine des hydrogénations régulières que je n'ai pu réaliser par la méthode au nickel.

De l'acide primitif, j'ai décrit le sel de plomb, l'éther méthylique, le chlorure, l'amide et l'anilide ; de son dérivé dihydrogéné, le sel de baryum et l'éther éthylique.

L'étude de l'aldéhyde $C^8H^{10}O^3$ qui constitue la dernière partie de ce travail, fait ressortir la persistance du chaînon oxydique qui se retrouve dans tous les dérivés, même après disparition de la double liaison de la chaîne dont il fait partie. Cette étude fait connaître de nombreux dérivés de l'oxypentène et l'oxypentane :

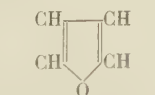


Oxypentène 2.

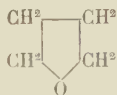


Oxypentane.

comparables au furfurane et au tétrahydrofurfurane.



Furfurane
ou oxybutadiène.



Tétrahydrofurfurane
ou oxybutane.

Dans les deux cas, on voit l'atome d'oxygène oxydique persister dans une multitude de réactions ; ce n'est pas trop dire que l'ensemble dont il fait partie a la valeur d'un véritable noyau.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Étude des altérations que peuvent subir les corps (mélanges, solutions, etc.) à l'aide de mesures d'indices de réfraction.

Vu et approuvé :

PARIS, LE 22 NOVEMBRE 1913.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

PARIS, LE 22 NOVEMBRE 1913.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

